

**Physikochemische Eigenschaften von „green solvents“-  
Alkylcarbonaten und ionischen Flüssigkeiten.**

**Dissertation**

**zur**

**Erlangung des akademischen Grades**

**doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)**

**der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät**

**der Universität Rostock**

vorgelegt von

Svetlana, Kozlova, geb. am 17.09.1983 in Kujbyshev

aus Rostock

Rostock, 11.08.2008

1 Gutachter : Prof. Doktor Ingo Krossing, Lehrstuhl für Molekül- und Koordinationschemie,  
Universität Freiburg

2 Gutachter: PD Doktor Sergej P. Verevkin, Physikalische Chemie Institut, Universität Rostock

Tag der Einreichung:	11.08.2008
Tag der mündlichen Prüfung:	19.11.2008
Tag der Verteidigung	04.12.2008

## **Danksagung**

Mein ganz besonderer Dank geht an PD Dr. Sergey Verevkin für die interessante Themenstellung der Arbeit, für seine ständige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

Ich danke Hr. Prof. Andreas Heintz für die Möglichkeit, an der Physikalische Chemie Abteilung promovieren zu können, für sein stetes Interesse und die sorgfältige Durchsicht meiner Arbeit.

Großem Dank bin ich Hr. Dr. Jochen K. Lehmann für seine ständige Hilfe und Diskussionsbereitschaft bei der Durchführung der titrationskalorimetrischen Untersuchungen verpflichtet.

Ich danke Prof. Wolfgang Arlt und Dr. I.Smirnova für die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten nach dem COSMO-RS-Modell.

Frau A. Rose danke ich für ihre Hilfe bei der Durchführung der KFT-Messungen.

Hr. P. Kumm und Hr. R. Weihs danke ich für die Anfertigung zahlreicher für das Experiment benötigten mechanischen und Glasteilen.

Ich bedanke mich bei dem Graduiertenkolleg 1213 „Neue Methoden für Nachhaltigkeit in Katalyse und Technik“ für die finanzielle Unterstützung.

Ich möchte mich bei V. Yemelyanenko für die Durchführung ab initio Berechnungen bedanken.

Allen Mitarbeiter der Abteilung für Physikalische Chemie, insbesondere E. Schmidt und R. Hellmann, danke ich herzlich für das nette Arbeitsklima, wissenschaftliche Diskussionen und persönliche Unterstützung.

Ich danke allen meinen Freunden und meiner Familie.

---

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	„Green chemistry“. Grundprinzipien und Anforderungen an die Stoffe	1
1.2	Alkylcarbonate: spezielle Eigenschaften, Anwendungsbereiche und Synthese	2
1.3	Ionische Flüssigkeiten: eine neue Klasse chemischer Stoffe - Eigenschaften und Anwendungsbereiche	3
2	Experimentelle und theoretische Untersuchungsmethoden der thermodynamischen Eigenschaften	7
2.1	Überführungsmethode (Transpirationsmethode) für die experimentelle Bestimmung der Sättigungsdampfdrücke und der Verdampfungs- bzw. Sublimationsenthalpien	7
2.1.1	Übersicht der experimentellen Methoden für die Bestimmung der Enthalpien der Phasenübergänge und/oder Sättigungsdampfdrücke	7
2.1.2	Transpirationsmethode. Durchführung der Dampfdruckmessungen und Bestimmung der Verdampfungsenthalpien	8
2.2	Bestimmung der Bildungsenthalpie im kondensierten Zustand mit Hilfe der Verbrennungskalorimetrie	11
2.2.1	Vorbereitung der Probe	11
2.2.2	Das Verbrennungskalorimeter	11
2.2.3	Durchführung der Experimente	13
2.2.4	Auswertung der Ergebnisse	15
2.3	Grundlagen für quantenmechanische ab initio-Rechnungen	18
2.3.1	Ab initio-Methoden der Quantenchemie	18
2.3.2	Basissätze	22
2.3.3	Verwendete Methoden und Extrapolation zu vollständigem Basissatz	23
2.3.4	Verwendete Software	24
2.4	Theoretische Grundlagen der Gleichgewichtsuntersuchungen	24
2.4.1	Gleichgewichtskonstante in flüssiger Phase	24
2.4.2	Gleichgewichtskonstante in der Gasphase	24
2.4.3	Ermittlung der Reaktionsenthalpien und Reaktionsentropien	25
3	Experimentelle und theoretische Bestimmung der thermodynamischen Eigenschaften von organischen nicht-zyklischen Carbonaten	27
3.1	Einführung	27
3.2	Messergebnisse und Diskussion	28
3.2.1	Sättigungsdampfdrücke und Phasenübergangsenthalpien von Alkyl- und Arylcarbonaten	29
3.2.2	Korrelation zwischen $\Delta_f^g H_m$ von Dialkyl- und Diarylcarbonaten mit $\Delta_f^g H_m$ von analogen Alkylacetaten	31
3.2.3	Bildungsenthalpien aus den kalorimetrischen Untersuchungen	33

3.2.4 Quantenmechanische Rechnungen für Dialkyl- und Diarylcarbonate .....	33
3.2.5 Additive Berechnungen der thermodynamischen Eigenschaften von Carbonaten.....	36
4 Experimentelle und theoretische Untersuchungen des chemischen Gleichgewichtes an den Reaktionssystemen der Synthese von Dialkylcarbonaten .....	41
4.1 Einführung .....	41
4.2 Durchführung der Gleichgewichtuntersuchungen .....	43
4.3 Messergebnisse .....	43
4.3.1 Gleichgewichtskonstante und Reaktionsenthalpie im System Propylencarbonat und Butanol 43	
4.3.2 Verbrennungsenergie und Bildungsenthalpie von ( $\pm$ )-1,2-Propandiol.....	46
4.3.3 Sättigungsdampfdruck- und Verdampfungsenthalpiemessungen.....	48
4.4 Quantenmechanische Rechnungen und Vergleich mit dem Experiment.....	50
4.4.1 Thermodynamische Funktionen und Gleichgewichtskonstanten für die Reaktionen der Synthese von Dialkylcarbonaten.....	50
4.4.2 Zusammenstellung der Reaktionsenthalpien von Gleichgewichtsuntersuchungen und <i>ab initio</i> Rechnungen.....	51
4.5 Quantenmechanische Rechnungen für 1,2-Propandiol und 1,2-Ethandiol .....	52
4.5.1 Konformergleichgewicht und relative Energien von 1,2-Ethandiol- und 1,2- Propandiolkonformeren.....	52
4.5.2 Validierung der experimentellen Bildungsenthalpien von 1,2-Ethandiol und 1,2-Propandiol	53
5 Das chemische Gleichgewicht von Isomerisierungs- und Transalkylierungsreaktionen von tert-Butylbenzolen .....	57
5.1 Einführung .....	57
5.2 Durchführung der Experimente und verwendete Chemikalien. ....	60
5.2.1 Chemisches Gleichgewicht in der flüssigen Phase.....	60
5.3 Messergebnisse und Diskussion .....	61
5.3.1 Gleichgewichtskonstanten, Reaktionsenthalpien und Reaktionsentropien .....	61
5.3.2 Thermodynamische Funktionen der Reaktionen (1)-(5) aus quantenchemischen Berechnungen.....	63
5.3.3 Vergleich der Reaktionsenthalpien aus den Gleichgewichtsuntersuchungen und <i>ab initio</i> Rechnungen.....	64
5.3.4 Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (1)-(5).....	65
5.4 Sättigungsdampfdruck und Verdampfungsenthalpie von tert-Butylsubstituierten Benzolen....	66
5.5 Bildungsenthalpie von tert-Butylbenzol .....	67
5.5.1 Validierung der experimentellen Bildungsenthalpien von tert-Butylbenzol .....	67
5.5.2 Bewertung der Bildungsenthalpien von tert-Butylbenzol mit Hilfe der <i>ab initio</i> Berechnungen.....	68

---

6	Mizellbildungsenthalpien und kritische Mizellbildungs-konzentrationen von oberflächenaktiven ionischen Flüssigkeiten	71
6.1	Einleitung	71
6.1.1	Zweiphasenkatalyse	71
6.1.2	Mizellare Katalyse	72
6.2	Theoretische Grundlagen	74
6.3	Bestimmung der <i>cmc</i> und der Mizellbildungsenthalpie mittels Titrationskalorimetrie	78
6.4	Apparatur und Handhabung	79
6.5	Background-Messungen	83
6.6	Messergebnisse	83
6.6.1	Experimentelle Daten für das System NaDoS und Wasser	83
6.6.2	Experimentelle Daten für das System C <sub>16</sub> MIMCl und Wasser	85
6.6.3	Experimentelle Daten für das System C <sub>16</sub> MIMCl und EAN	87
6.6.4	Experimentelle Daten für das System C <sub>16</sub> MIMBF <sub>4</sub> und Wasser	89
6.6.5	Experimentelle Daten für das System C <sub>16</sub> MIMBF <sub>4</sub> und EAN	92
6.7	Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen	93
7	Aktivitätskoeffizienten verschiedener Stoffe in 1-Butyl-3-Methyl-Imidazolium Tetrachloroferrat	95
7.1	Einführung	95
7.2	Theoretische Grundlagen und Durchführung der Experimente	96
7.3	Messergebnisse	98
8	Zusammenfassung	101
8.1	Experimentelle und theoretische Bestimmung der thermodynamischen Eigenschaften von organischen nicht-zyklischen Carbonaten	101
8.2	Experimentelle und theoretische Untersuchungen des chemischen Gleichgewichtes an den Reaktionssystemen der Synthese von Dialkylcarbonaten	101
8.3	Das chemische Gleichgewicht an Isomerisierungs- und Transalkylierungsreaktionen von tert-Butylbenzolen	102
8.4	Mizellbildungsenthalpien und kritische Mizellbildungs-konzentrationen von oberflächenaktiven ionischen Flüssigkeiten	102
8.5	Aktivitätskoeffizienten verschiedener Stoffe in 1-Butyl-3-Methyl-Imidazolium Tetrachloroferrat	102
9	Literaturverzeichnis	103
10	Anhang	111

## 1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit ist in sieben Abschnitte geteilt und umfasst die vielseitigen Untersuchungen der thermodynamischen Eigenschaften von so genannten „green solvents“. Unter dem Begriff „green solvents“ werden in dieser Arbeit Alkylcarbonate und ionische Flüssigkeiten zusammengefasst.

Folgende Studien wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt:

- experimentelle Bestimmung des Sättigungsdampfdrucks, der Verdampfungsenthalpien und der Bildungsenthalpien von organischen nicht zyklischen Carbonaten, ab initio Rechnungen als Vorhersagemöglichkeit der thermodynamischen Eigenschaften.
- experimentelle und theoretische Untersuchungen des chemischen Gleichgewichtes an den Reaktionssystemen der Synthese von Dialkylcarbonaten, Bestimmung der Reaktionsenthalpien und Gleichgewichtskonstanten
- experimentelle und theoretische Untersuchungen des chemischen Gleichgewichtes an Isomerisierungs- und Transalkylierungsreaktionen von tert-Butylbenzolen in Anwesenheit von ionischen Flüssigkeiten als Katalysatoren
- Untersuchung der Mizellbildungsenthalpien und kritischer Mizellbildungskonzentrationen der oberflächenaktiven ionischen Flüssigkeiten C<sub>16</sub>MIMCl und C<sub>16</sub>MIMBF<sub>4</sub> in Wasser und Ethylammoniumnitrat (EAN) bei verschiedenen Temperaturen
- Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung von Kohlenwasserstoffen, Alkylbenzolen und Alkoholen in der paramagnetischen ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-Methyl-Imidazolium Tetrachloroferrat mit der Methode der Gas-Chromatographie

### 1.1 „Green chemistry“. Grundprinzipien und Anforderungen an die Stoffe

Die Hauptprinzipien des Chemiebereiches „Green chemistry“ wurden von P. Anastas formuliert [1,2]:

- Vermeidung der Abfall- und Nebenproduktbildung anstelle deren späterer Verwertung, Reinigung oder Zerlegung
- Atomeffizienz: Die Synthese muss so durchgeführt werden, dass alle beteiligten Stoffe maximal in der Zusammensetzung des Produktes dargestellt werden.
- Als Edukte müssen für Mensch und Umwelt nicht gefährliche Chemikalien verwendet werden.
- Die hergestellten Produkte müssen ungefährlich und nicht toxisch sein und dabei vorgesehene Funktionalität gewährleisten.
- Auf Hilfsstoffe (Lösungsmittel, Extraktionsmittel) muss möglichst verzichtet werden.
- Energieeffizienz bei der Herstellung von Chemikalien, Durchführung der Prozesse bei möglichst niedrigen Temperaturen und Drücken
- Wenn technisch und ökonomisch möglich: Nutzung erneuerbarer Rohstoffe

- Möglichst wenig Syntheseschritte: Die Bildung von Zwischenprodukten z.B. geschützten Produkten muss ausgeschlossen werden.
- Verwendung katalytischer Systeme (mit möglichst hoher Selektivität) statt stöchiometrischer Systeme
- Herstellung biologisch abbaubarer Produkte
- Die Stoffe und deren Aggregatzustand müssen so ausgewählt werden, dass mögliche Gefahren der Umweltverschmutzung (Explosion, Brand) ausgeschlossen werden können.
- analytische Kontrollmethoden für die Vermeidung der Bildung von Schadstoffen

Da es nicht immer möglich ist, auf ein Lösungsmittel zu verzichten, wird oft über „green solvents“ diskutiert. Die Anforderungen an die Stoffe, die als „green solvents“ bezeichnet werden können, sind die geringe Toxizität, Bioabbaubarkeit und Geruchlosigkeit. Solche Stoffe müssen einen hohen Siedepunkt, einen hohen Flammpunkt und niedrigen Dampfdruck besitzen. Als Lösungsmittel müssen sie in einem breiten Temperaturbereich flüssig und niedrig viskos sein. Außerdem sollten sie in selektiver Weise Stoffe auflösen können und im industriellen Maßstab herstellbar sein.

Am besten werden diesen Anforderungen die organischen Carbonate gerecht, die neben den ionischen Flüssigkeiten als „green solvents“ betrachtet werden können.

## 1.2 Alkylcarbonate: spezielle Eigenschaften, Anwendungsbereiche und Synthese

Organische Carbonate sind kovalente Verbindungen, die sich formal von Alkoholen und Kohlensäure ableiten. Der einfachste synthetisch hergestellte Kohlensäureester ist Dimethylcarbonat.

In den letzten Jahren haben organische Carbonate als Polycarbonate größere wirtschaftliche Bedeutung besonders bei der Produktion von CDs und DVDs erlangt. Da Polycarbonate im Vergleich zu anderen Kunststoffen relativ teuer sind, werden sie nur dann eingesetzt, wenn die anderen zu weich, zu zerbrechlich, zu kratzempfindlich, zu wenig formstabil oder nicht klar genug sind. Polycarbonate werden für Elektro- und Apparateile, optische Linsen, Leuchtenabdeckungen, Unterwassergehäuse für Kameras, Verpackungen und Flaschen verwendet. Sie werden außerdem als Gehäusematerial bei einigen Spiegelreflexkameras und bei mehreren Rechnermodellen der Firma Apple verwendet, zum Beispiel beim eMac und den neuen MacBooks. Wegen der guten Biokompatibilität werden sie auch für eine Vielzahl medizinischer Einmalprodukte verwendet. Der Marktanteil von Polycarbonaten am weltweiten Kunststoffverbrauch beträgt etwa 1,3% (2,2 Mio. t im Jahr 2003).

Alkylcarbonate haben sich als perfekte Lösungsmittel erwiesen. Sie werden oft bei Extraktionsprozessen und in der Elektrochemie verwendet. Neben den ausgezeichneten Lösemitteleigenschaften besitzen sie einen hohen Entzündungspunkt, einen hohen Siedepunkt (außer DMC) und einen niedrigen Dampfdruck. Außerdem sind sie nicht toxisch, nicht korrosiv, biologisch abbaubar und geruchlos. Alle diese Eigenschaften machen organische Carbonate zu attraktiven naturfreundlichen Lösungsmitteln, so genannten „green solvents“. Sie finden immer weitere Anwendungsbereiche und können daher traditionelle Lösungsmittel wie Methylenchloride und Aceton ersetzen. Organische Carbonate können als Ausgangsstoffe für die Herstellung mehrerer Produkte dienen, neben den oben beschriebenen Polycarbonaten auch für Polyurethane, Pestizide und Herbizide, Pharmaka, Polyimidfilme und Elektrolyte für Lithium-Batterien. Als ungiftige Alternative



zu Phosgen, Dimethylsulfat und Methylhalogenide kann Dimethylcarbonat zur Methylierung verwendet werden.

Die wichtige Bedeutung in der letzten Zeit erlangte Propylencarbonat als alternatives Lösungsmittel für die asymmetrische Hydrierung [3-5].

Eine Möglichkeit der Herstellung von Carbonaten ist die  $\text{CO}_2$ -Konversion unter Anwendung verschiedener heterogener und homogener Katalysatoren. Die Herstellung kann zur Reduzierung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration in der Atmosphäre beitragen [6,7].

Die industriell angewandte Herstellung von Propylencarbonat ist die Synthese aus Propylenoxid und Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ). Die Reaktion wird in Anwesenheit von Mangan-katalysatoren in superkritischem Kohlendioxid durchgeführt. Jährlich werden ca. 400 Kilotonnen Carbonate auf diese Weise gewonnen.

Aufgrund dieser relativ kleinen Menge kann die Synthese von Carbonaten als Teillösung für die Treibhausproblematik nur mit geringen Anteil herangezogen werden. Zum Vergleich: Bei dem größten  $\text{CO}_2$  bindenden Prozess, der Harnstoffproduktion, werden jährlich 70 Megatonnen hergestellt. Aber auch das bindet nur einen Bruchteil der jährlich weltweit freigesetzten  $\text{CO}_2$ -Menge von ca. 5,5 Gigatonnen [8]. Die Reduzierung des  $\text{CO}_2$ -Ausstoßes ist ein aktuelles Problem, da das Thema Klimawandel und Treibhauseffekt im Bewusstsein der Menschheit angekommen ist. Dabei spielt die Vielfalt der Anwendungsbereiche von superkritischen  $\text{CO}_2$  als Reagenz und Medium eine große Rolle. Schon heute gibt es einige industrielle Anwendungen. Aber die chemische Umwandlung des  $\text{CO}_2$  löst das Problem einseitig: Die Durchführung des industriellen Prozesses braucht auch Energie. Durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe wird wieder  $\text{CO}_2$  emittiert [6].

Trotz zunehmender Bedeutung organischer Carbonate in der Industrie sind ihre Eigenschaften mangelhaft untersucht. Die in dieser Arbeit durchgeführte experimentelle und theoretische Studien ergänzen und systematisieren die Daten über thermodynamische Eigenschaften von organischen Carbonaten.

### **1.3 Ionische Flüssigkeiten: eine neue Klasse chemischer Stoffe - Eigenschaften und Anwendungsbereiche**

Nach der allgemein anerkannten Definition sind ionische Flüssigkeiten Salze, also vollständig aus Ionen aufgebaut, die einen Schmelzpunkt unterhalb von  $100^\circ\text{C}$  aufweisen und unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur keinen messbaren Dampfdruck haben. Darüber hinaus hat sich der Begriff Room Temperature Ionic Liquids (RTIL) für solche Verbindungen eingebürgert, die bereits bei Raumtemperatur flüssig sind und deshalb eine besonders hohe praktische Bedeutung besitzen. Der größte Unterschied zu den herkömmlichen Salzen wie  $\text{NaCl}$ , das erst bei etwa  $800^\circ\text{C}$  schmilzt, liegt in der chemischen Struktur Kationen und Anionen. Sie bestehen aus eher großvolumigen, organischen Ionen mit delokalisierten Ladungen und bewirken über eine „Aufweichung“ des Kristallgitters die niedrigen Schmelzpunkte. Voraussetzung für den niedrigen Schmelzpunkt sind insbesondere drei Faktoren: die niedrige Symmetrie des Kations, geringe intermolekulare Wechselwirkungen sowie eine gute Verteilung der elektrischen Ladung. Ursprünglich als Laborkuriosität betrachtet, haben die ionischen Flüssigkeiten inzwischen längst bewiesen, dass sie nicht nur akademisches Interesse rechtfertigen, sondern auch die industrielle Anwendung. Gerade in der Spezialchemie gibt es eine ganze Reihe von Einsatzmöglichkeiten für diese neuartigen Salze [9].

Neben elektrochemischen Verfahren und neuen Synthesewegen, bei denen die ionischen Flüssigkeiten als Elektrolyte, Lösemittel und in der Mehrphasenkatalyse

eingesetzt werden, rücken sie auch als Performance Additive, Engineering Fluida (z.B. Schmierstoffe) oder für Trennprozesse (z.B. für Gasabsorption und -speicherung) in den Fokus weiterer Überlegungen..

Die faszinierenden Möglichkeiten für die Anwendung ergeben sich dadurch, dass sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten je nach Anion-Kation- Kombination sehr stark unterscheiden und deshalb durch die entsprechende Wahl steuerbar sind. Diese Option wird noch dadurch unterstützt, dass sich das Verhalten der besonderen Salze durch die Einführung zusätzlicher reaktiver Gruppen weiter beeinflussen lässt. Deshalb wird häufig auch der Begriff Designerflüssigkeiten verwendet. Aufgrund der vielfältigen Stellschrauben können maßgeschneiderte Lösungen für die individuelle Problemstellungen gefunden werden. So hat die Wahl der an- und kationischen Partner weit reichende Auswirkungen auf die Säure-Basen-Eigenschaften, die thermische Stabilität, auf Viskosität und Dichte, auf den Schmelzpunkt sowie auf Löslichkeitseigenschaften und Materialverhalten wie z.B. Korrosion.

Allerdings sind die flüssigen Salze kein Allheilmittel, sondern eine relativ diverse Gruppe chemischer Stoffe, deren Merkmale nicht verallgemeinert werden können. Vielmehr muss von Fall zu Fall entschieden werden, ob diese Verbindungen zur Lösung eines bestimmten Problems beitragen können. In jedem Fall hat die neue Substanzklasse ein außergewöhnliches Lösungsvermögen für organische und anorganische Stoffe, zudem weist sie grundsätzlich eine sehr gute thermische, mechanische und elektrochemische Stabilität auf. Diese ist allerdings abhängig von der genauen Zusammensetzung der ionischen Flüssigkeiten, wobei das Anion meist die thermische Stabilität limitiert. Generell lässt sich sagen: Je nukleophiler das Anion ist, desto geringer ist die thermische Beständigkeit des entsprechenden Salzes.

Ionische Flüssigkeiten zeigen sehr gute Schmiereigenschaften und könnten dort Verwendung finden, wo konventionelle Öle Schwächen zeigen z.B. in der thermischen Stabilität. Ein weiterer Vorteil ist, dass sie schwer entflammbar und unterhalb der Zersetzungstemperatur nicht brennbar sind. Zudem weisen sie eine gewisse elektrische Leitfähigkeit auf, die eine statische Aufladung zwischen Metallteilen verhindert.

Die Untersuchungen zeigen, dass ionische Flüssigkeiten außergewöhnlich niedrige Reibungskoeffizienten besitzen, dass sie aber - ebenso wie Mineral- oder synthetische Öle - ein exakt abgestimmtes Additivpaket benötigen, um eine optimale Schmierung zu erreichen. Ein potentiell Anwendungsgebiet könnten ausgewählte Motoren- und Getriebeanwendungen sein. Z.B. würden Maschinen, die im Bergbau eingesetzt werden von unbrennbaren Lösungen eindeutig profitieren. Einige spezielle ionische Flüssigkeiten können sogar mit perfluorierten Polyurethan mithalten, die aufgrund ihres außerordentlichen Leistungsvermögens in anspruchsvollen Spezialanwendungen eingesetzt werden.

Angesichts der drohenden Klimaerwärmung wird immer intensiver über eine selektive Kohlendioxidabtrennung unter anderem aus Abgasen von Kraftwerken nachgedacht. Als Absorptionsmittel braucht man flüchtige Stoffe wie Amine, die dann allerdings energetisch aufwändig aufbereitet werden müssen. Ionische Flüssigkeiten könnten hierfür eine Alternative darstellen. Sie lösen CO<sub>2</sub> sehr gut, erlauben es die Vorteile von konventionellen physikalischen und chemischen Absorptionsmittel zu kombinieren und können aufgrund ihrer Nichtflüchtigkeit mit technisch einfachen Mitteln vom CO<sub>2</sub> wieder abgetrennt werden.

Wiederum eine ganz andere Anwendung für ionische Flüssigkeiten ist die Dispergierung von Pigmenten in flüssigen Medien. Wasserbasierte Universalpigmentpasten, mit denen sich sowohl wässrige als auch lösemittelhaltige Lacke

und Beschichtungen einfärben lassen, verdienen sich ihre Bezeichnung tatsächlich erst durch den Zusatz bestimmter ionischer Flüssigkeiten. Davon profitiert auch die Umwelt, denn bisher benötigten problematische Lacksysteme wie feststoffreiche Alkydharze auf Isoparabinbasis lösungsmittelhaltige Pasten. Dadurch lässt sich der Verbrauch von flüchtigen organischen Substanzen weiter einschränken.

Durch die Beimischung ionischer Flüssigkeiten als Dispergiermittel zu den Pigmenten erhält die Industrie eine universelle und somit kostenattraktive Lösung zum Abtönen von Lacken und Anstrichen. Dank der elektrischen Leitfähigkeit können ionische Flüssigkeiten auch zur antistatischen Ausrüstung von Industrieböden herangezogen werden. Diese Entwicklung findet ein sehr großes Interesse bei Herstellern von Bauchemikalien.

Desweiteren werden ionische Flüssigkeiten in der Katalyse verwendet. Zum einen können sie direkt als Katalysator genutzt werden und zum anderen haben sie sich als gute Lösungsmittel in katalytischen Prozessen erwiesen. Bei der Friedel-Crafts-Alkylierung werden zum Beispiel  $\text{AlCl}_3$  haltige ionische Flüssigkeiten verwendet. Außerdem zeigen einige IL oberflächenaktive Eigenschaften und Neigung zur Aggregationsbildung. Durchführung mehrerer katalytischen Reaktionen in mizellaren Lösungen wurde seit etwa 20 Jahren untersucht. Somit erzeugt auch die Untersuchung der thermodynamischen Parameter der Aggregationsbildung ein Interesse.



## 2 Experimentelle und theoretische Untersuchungsmethoden der thermodynamischen Eigenschaften

Um den Zusammenhang zwischen Struktur und thermodynamischen Eigenschaften von organischen Stoffen möglichst vollständig zu erfassen, sind die Bildungsenthalpien in kondensiertem Zustand bzw. in der Gasphase und Enthalpien der Phasenübergänge erforderlich. Die Enthalpien der Phasenübergänge (Verdampfungsenthalpien und Sublimationsenthalpien) wurden mit Hilfe der Überführungsmethode (Transpirationsmethode) gemessen. Für die Bestimmung der Bildungsenthalpien der Substanzen im kondensierten Zustand wurde die Verbrennungskalorimetrie eingesetzt.

### 2.1 Überführungsmethode (Transpirationsmethode) für die experimentelle Bestimmung der Sättigungsdampfdrücke und der Verdampfungs- bzw. Sublimationsenthalpien

#### 2.1.1 Übersicht der experimentellen Methoden für die Bestimmung der Enthalpien der Phasenübergänge und/oder Sättigungsdampfdrücke

Die Verdampfungsenthalpie bzw. Sublimationsenthalpie ist eine der wichtigsten Größen bei dem Phasengleichgewicht. Für die experimentelle Bestimmung dieser Eigenschaften werden zum großen Teil die unten beschriebenen Methoden angewendet [10].

Bei der *statischen Methode* wird der Dampfdruck in einer geschlossenen Messzelle gemessen. Die Temperatur der Messzelle wird konstant gehalten, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Die Probe wird vor dem Experiment gründlich entgast. Die Zelle wird unter Vakuum gesetzt und der Dampfdruck mit Hilfe verschiedener Manometer gemessen. Die Vorteile dieser Methode bestehen in der sehr hohen Genauigkeit bei der Bestimmung der Temperatur und des Drucks (abhängig von der Konstruktion der Geräte). Die wesentlichen Nachteile bestehen in der Empfindlichkeit gegen geringste Verunreinigungen, besonders von Stoffen mit höherem Dampfdruck, und in der langen Experimentierzeit bei niedrigen Temperaturen (manchmal zwei bis drei Wochen).

*Ebuliometrie* ist die am meisten verwendete dynamische Methode. Aufgrund der Dynamik verringert sich meist die Dauer des Experimentes im Vergleich zur statischen Methode. Dabei wird die Siedetemperatur in der Abhängigkeit vom Druck gemessen. Es gibt verschiedene Konstruktionen von Ebuliometern. Bei einigen kann man sowohl den Siedepunkt als auch die Kondensationstemperatur messen. Die Differenz muss dabei nicht mehr als 0,005 K sein. Die Methode ist nicht so empfindlich gegen Verunreinigungen im Vergleich zur statischen Methode. Ein Nachteil dieser Methode ist die verhältnismäßig große Menge an Stoff, die benötigt wird. Die ebuliometrischen Experimente werden beim Atmosphärendruck im Bereich des Siedepunktes durchgeführt. Bei einigen Stoffen wegen thermischer Stabilität sind diese Temperaturen zu hoch.

Mit Hilfe der *Knudsen-Effusion-Methoden* lässt sich der Dampfdruck von reinen Substanzen bei einer definierten Temperatur bestimmen, indem man die Masse, die durch eine Öffnung in der Zelle ins Vakuum verdampft, bestimmt. Es gibt mehrere Modifikationen dieser Methode. Zur Berechnung des Dampfdruckes wird die Knudsen-Effusion-Gleichung verwendet, die nach klassischer kinetischer Gas-Theorie entwickelt wurde. Die Möglichkeit sehr kleine Drücke zu messen gehört zu dem wesentlichen Vorteil dieser Methode. Als Nachteil kann der enge Temperaturbereich genannt werden.

**Langmuir-Effusion-Methoden** nutzen für die Bestimmung des Dampfdruckes im Vergleich mit den Knudsen-Methoden die Masse, die von der geöffneten Oberfläche eines Tiegels ins Vakuum verdampft. Für die Bestimmung dieser Masse wird die Thermogravimetrie verwendet. Dabei braucht man nur eine kleine Menge des Stoffes. Somit ist diese Methode für die Messungen von sehr geringen Dampfdrücken geeignet. Die lässt aber nur qualitative Messungen durchzuführen.

Die **gas-chromatographische Methode** ist eine indirekte Methode zur Untersuchung des Dampfdruckes von chemischen Stoffen. Es wurden Korrelationen zwischen Retentionszeiten und Verdampfungsenthalpien bzw. Dampfdrücken von Standardsubstanzen ermittelt. Die Methode dient nur zur Abschätzung von  $\Delta_l^g H_m$ , obwohl diese sehr bequem und nicht aufwendig ist.

Die Verdampfungsenthalpie kann auch direkt mit Hilfe der **Kalorimetrie** gemessen werden. Alle kalorimetrischen Methoden basieren auf der Messung der Wärme, die bei einem Phasenübergang entsteht. Die Genauigkeit hängt von der Konstruktion des Kalorimeters ab. Die meisten Kalorimeter arbeiten unter adiabatischen Bedingungen und dienen der exakten Bestimmung der Wärme, die bei der Verdampfung entzogen wurde. Eine weitere Art der Kalorimeter stellt die Gruppe der Konduktionskalorimeter dar. Bei solchen Kalorimetern wird die Wärmemenge gemessen, die hinzugefügt werden muss, um eine entsprechende Menge zu verdampfen. Die dafür benötigte Menge an Stoff ist ziemlich klein, was als Vorteil gilt.

Die Sättigungsdampfdrücke und Verdampfungsenthalpien wurden in dieser Arbeit mit Hilfe der **Überführungsmethode** gemessen. Diese Methode wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

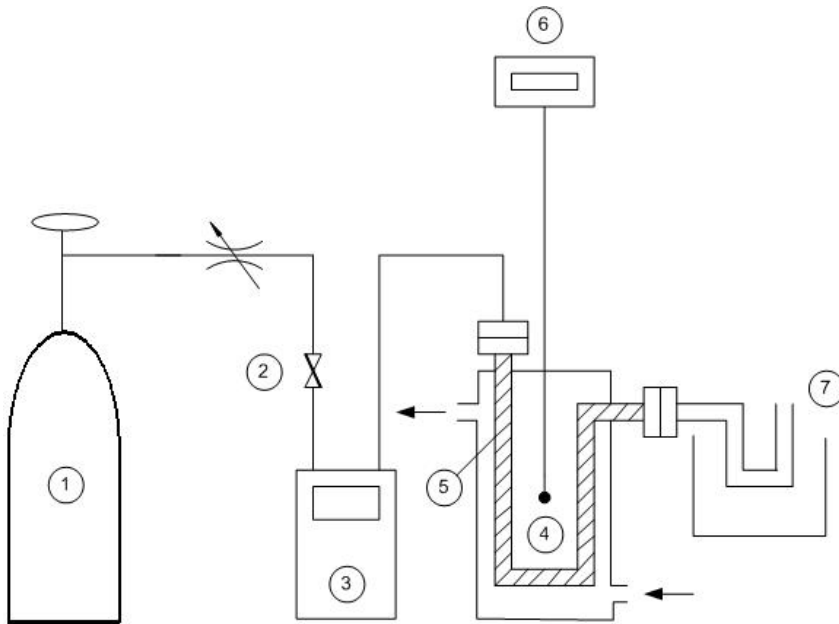
### **2.1.2 Transpirationsmethode. Durchführung der Dampfdruckmessungen und Bestimmung der Verdampfungsenthalpien**

Die Sättigungsdampfdrücke der meisten zur Untersuchung stehenden Substanzen sind im Bereich bis 100°C so niedrig, dass sie mit der so genannten Transpirationsmethode [11,12] in einem gesättigten N<sub>2</sub>-Strom bestimmt werden können. Diese Methode ist besonders zur Messung niedriger Dampfdrücke geeignet. Aus der Temperaturabhängigkeit der Sättigungsdampfdrücke wurde nach der Clausius-Clapeyron'schen-Gleichung (2.1) die molare Verdampfungsenthalpie  $\Delta_l^g H_m(298K)$  oder nach der näherungsweise gültigen Gleichung (2.2) ermittelt.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{\Delta V \cdot T} \quad (2.1)$$

$$\frac{1}{p} dp = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} \cdot dT \quad (2.2)$$

Die verwendete Apparatur ist in Abb. 2.1. gezeigt.



**Abbildung 2.1.:** Schema der Apparatur zur Durchführung des Transpirationsexperimentes  
(1) Trägergasflasche; (2) Präzisionsnadelventil; (3) Durchflussmesser; (4) thermostatisierte Messzelle; (5) U-Rohr, gefüllt mit der Probe; (6) Thermometer; (7) Kühlfalle,  $T = -30^{\circ}\text{C}$

Der Verlauf des Experimentes wird im folgenden beschrieben [10-13]. Etwa 0,5g der zu untersuchenden Probe wurde auf Glaskügelchen aufgebracht und diese in ein thermostatisiertes, U-förmiges Rohr mit einer Länge von 20 cm und einem Durchmesser von 0,5 cm eingefüllt. Die Glaskügelchen mit einem Durchmesser von 1 mm stellen eine ausreichend große Oberfläche für eine schnelle Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht-Einstellung zur Verfügung. Bei konstanter Temperatur, die mit einem Thermostaten auf  $\pm 0,1\text{ K}$  geregelt wurde, wurde ein Stickstoffstrom durch das U-Röhrchen geleitet und der Anteil der überführten gasförmigen Substanz über einen definierten Zeitraum in einer Kühlfalle gesammelt. Die Durchflussrate des Stickstoffstroms wurde mit Hilfe eines Durchflussmessgerät gemessen und so optimiert, dass das Sättigungsgleichgewicht des transportierten Gases bei jeder Temperatur erreicht wurde. Die Durchflussrate in dem Sättigungsrohr darf einerseits nicht zu niedrig sein, um den Transport von Material aus dem U-Rohr durch Diffusion zu vermeiden. Auf der anderen Seite darf sie nicht zu hoch sein, damit sich das Gleichgewicht einstellt. Die Apparatur wurde bei verschiedenen Durchflussraten des  $\text{N}_2$ -Stroms getestet, um die Grenzwerte des Gasstroms zu ermitteln, unterhalb der der Anteil des kondensierten Dampfes in der Kühlfalle durch Diffusion vergleichbar mit dem des überführten Anteils wurde. Der Einfluss durch Diffusion war vernachlässigbar klein oberhalb von  $0,45\text{ dm}^3\cdot\text{h}^{-1}\text{ N}_2$ . Die Grenze, oberhalb der wegen hoher Geschwindigkeit des Stickstoffstroms kein Gleichgewicht eingestellt werden kann, liegt bei einer Durchflussrate von  $8,0\text{ dm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ . Daher wurden die Experimente in dem Intervall zwischen  $1,0\text{ dm}^3\cdot\text{h}^{-1}$  und  $6,0\text{ dm}^3\cdot\text{h}^{-1}$  (bei höheren Temperaturen und schwerflüchtigen Substanzen bis zu  $8,0\text{ dm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ) durchgeführt, wodurch die Gleichgewichtseinstellung gewährleistet war. Die Menge der kondensierten Phase wurde mittels GC-Analyse unter Verwendung eines externen Standards (Kohlenwasserstoffe der Reihe  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}$ ) quantitativ bestimmt.

Für die quantitativen Analysen wurde ein Gaschromatograph der Firma Hewlett Packard vom Typ 5809 Serie II verwendet, der mit einem Flammenionisationsdetektor und einem automatischen Probensampler HP 7673A ausgestattet ist. Das Gerät wurde an den

Personalcomputer angeschlossen, wodurch es auch gesteuert wurde. Dazu wurde die Paketintegrationssoftware HP GC Chemstation verwendet. In der Kapillarsäule befand sich als stationäre Phase eine unpolare chromatographische Phase HP-5 (cross-linked 5% Diphenyl, 95% Dimethylpolysiloxan). Die Säule hatte eine Länge von 30 m, einen Innendurchmesser von 0,32 mm und eine Filmdicke von 25 µm. Der Trägergasfluss (Stickstoff) betrug 12,1 cm<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>. Um eine schnelle Trennung bei gleichzeitig hoher Auflösung zu erreichen, wurde für alle untersuchten Proben ein geeignetes Temperaturprogramm gefunden.

Unter der Annahme der Gültigkeit des Partialdruckgesetzes von Dalton (2.3) und der Zustandsgleichung (2.4) für ideale Gase

$$p_i = p_{\text{gesamt}} \cdot x_i \quad (2.3)$$

$$p_i V = n_i R T \quad (2.4)$$

und für den Fall, dass der Stickstoffstrom mit der Probesubstanz gesättigt ist, kann man die Sättigungsdampfdrücke  $p_i^{\text{sat}}$  wie folgt berechnen:

$$p_i^{\text{sat}} = \frac{m_i R T_a}{V \cdot M_i} \quad (2.5)$$

$$\text{wobei } V = V_{N_2} + V_i \quad (V_{N_2} \gg V_i) \quad (2.6)$$

In der Gleichung (2.3) wird mit  $p_i$  der Partialdruck der Substanz  $i$ ,  $p_i^{\text{sat}}$  der Sättigungsdampfdruck der Substanz  $i$  und  $x_i$  als Molenbruch der Komponente  $i$  im Gaszustand beschrieben. In der Zustandsgleichung für ein ideales Gas (2.4) findet man  $R=8,314472 \text{ [J·mol}^{-1}\text{·K}^{-1}]$  als die universelle Gaskonstante,  $m_i$  die Masse der überführten Substanz  $i$ ,  $M_i$  die molare Masse Substanz  $i$  und  $V_i$  dessen Volumenanteil an der gasförmigen Phase. Korrekturen für die Realität der Gasphase mittels zweitem Virialkoeffizienten der gasförmigen Bestandteile sind gegenüber anderen Fehlerquellen der Methode vernachlässigbar.  $V$  ist das durch die Apparatur fließende Gesamtvolumen, das aus dem Volumen  $V_{N_2}$  des Trägergases und dem Volumen  $V_i$  der überführten Substanz  $i$  besteht.  $V$  wurde allein über die Durchflussgeschwindigkeit und die Durchflusszeit des Trägergases berechnet, da das Volumen der überführten Substanz gegenüber dem Volumen des Trägergases zu vernachlässigen ist. Die konstante Durchflussgeschwindigkeit wurde mittels des Präzisionsnadelventils (siehe Abb. 2.1) eingestellt.  $T_a$  ist die in der Umgebung des Durchflussmessers bestimmte Temperatur.

Die experimentell ermittelten Sättigungsdampfdrücke  $p_i^{\text{sat}}$  wurden als eine Funktion der Temperatur unter Verwendung von Gl. (2.7) angepasst:

$$R \cdot \ln p_i^{\text{sat}} = a + \frac{b}{T} + \Delta_l^g C_p \cdot \ln \frac{T}{T_0} \quad (2.7)$$

wobei  $a$  und  $b$  anpassbare Parameter sind und  $\Delta_l^g C_p$  die Differenz zwischen den molaren Wärmekapazitäten der gasförmigen und der flüssigen Phase bedeutet.  $T_0$  ist die Referenztemperatur (in dieser Arbeit  $T_0 = 298,15 \text{ K}$ ). Aus Gl. 2.2 und 2.7 lässt sich die molare Verdampfungsenthalpie berechnen (Gl. 2.8):

$$R T^2 \frac{d \ln p_i^{\text{sat}}}{dT} = \Delta_l^g H_m(T) = -b + \Delta_l^g C_p \cdot T \quad (2.8)$$

Die Werte für  $\Delta_l^g C_p$  wurden entweder unter Verwendung experimenteller Werte der isobaren molaren Wärmekapazitäten erhalten oder, für den Fall, dass keine



experimentellen  $C_p$ -Werte zur Verfügung standen, wurde  $\Delta_f^g C_p$  durch eine von Chikos *et al.* [14-18] vorgeschlagene Gruppenbeitragsmethode berechnet.

Die mit der Überführungsmethode gemessenen Werte für die Verdampfungs- und Sublimationsenthalpien haben in der Regel eine Genauigkeit von  $\pm(0,3 \text{ bis } 0,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Dieser Fehler wurde als mittlere Abweichung experimenteller Werte  $\ln(p_i^{\text{sat}})$  von der linearen Korrelation  $\ln(p_i^{\text{sat}}) = f(T^{-1})$  (Gl. (2.7)) nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Dieser experimentelle Fehler kommt hauptsächlich durch die ungenaue Bestimmung der ins Röhrchen überführten Masse mit Hilfe der GC zustande und liegt auf dem Niveau von 1% bis 3%.

Für die Messung des Volumens des Trägergases  $V_{N_2}$  wurde eine Genauigkeit von  $0,001 \text{ dm}^3$  ermittelt. Die Genauigkeit für die Messung der Temperatur betrug 0,1 K, wobei die zwei zuletzt genannten Fehlerquellen kaum zum experimentellen Gesamtfehler beitragen können. Der Fehlerberechnung bei den Wärmekapazitäten ist schlecht definiert und wurde in dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

## **2.2 Bestimmung der Bildungsenthalpie im kondensierten Zustand mit Hilfe der Verbrennungskalorimetrie**

### **2.2.1 Vorbereitung der Probe**

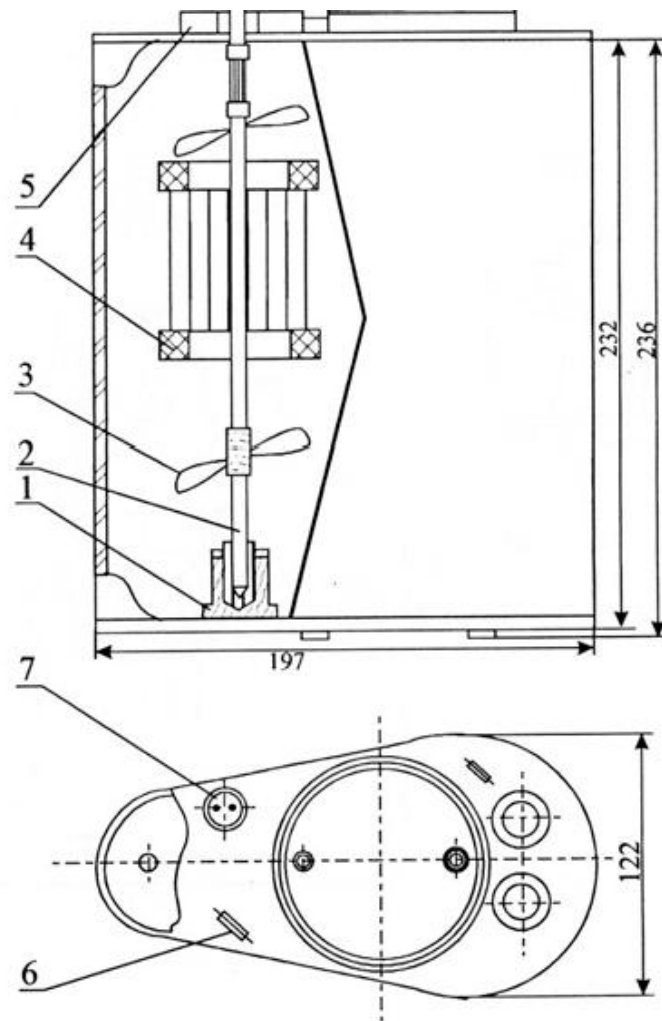
Die Proben der untersuchten Substanzen waren mit einigen Ausnahmen kommerziell erhältlich. Die Flüssigkeiten wurden durch fraktionierte Destillation gereinigt. Im Fall eines festen Stoffes wurde dieser durch Sublimation gereinigt. Der endgültige Reinheitsgrad wurde gaschromatographisch mit Hilfe eines entsprechenden Temperaturprogramms bestimmt und lag minimal bei 99,9% in (Gewichtsprozent). Für die Reinheitsuntersuchung wurde ein Gaschromatograph (Hewlett Packard 5890 Serie II) ausgestattet mit einem Flammenionisationsdetektor und einer Peakintegrationssoftware (HP GC Chemstation) verwendet (siehe Abschnitt 2.1.2).

### **2.2.2 Das Verbrennungskalorimeter**

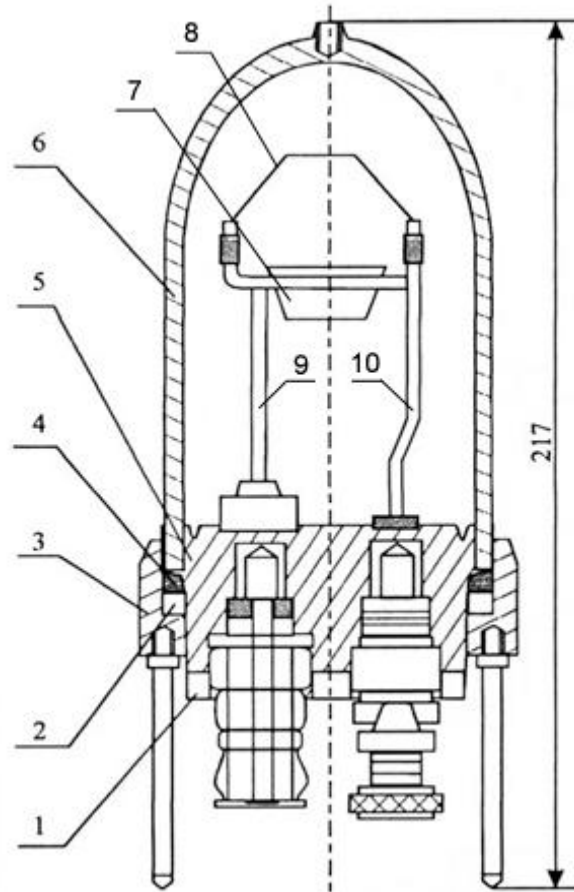
Für die Messungen der Verbrennungsenthalpien wurden entweder ein Verbrennungskalorimeter (V-O8MA) mit einer statischen Bombe und einem isothermen Temperaturbad oder ein kommerziell erhaltenes Verbrennungskalorimeter Parr 6200 verwendet.

Bei diesen Untersuchungen handelt es sich um die so genannten Bombenkalorimetrie [19-27], in dem die zu untersuchende Substanz isochor in einer gesättigten Sauerstoffatmosphäre vollständig verbrannt wird und die freigewordene Reaktionswärme über die Temperaturänderung des angrenzenden Temperaturbads ermittelt wird. Das Kalorimeter verfügt über eine Reproduzierbarkeit von  $\pm 0,01 \%$  für eine Kalibrierungsmessung mit standardisierter Benzoesäure (SRM 39i, N.I.S.T.). Bezüglich der Bestimmung der Verbrennungsenergie einer typischen organischen Substanz liegt die Reproduzierbarkeit bei  $\pm(0,01-0,02)\%$ . In der Abb. 2.2 ist das Gerät V-O8MA dargestellt. Wesentliche Bestandteile des Kalorimeters sind der äußere isotherme Mantel, das kalorimetrische Gefäß und die so genannte kalorimetrische Bombe, die in Abb. 2.3 dargestellt ist.

Für die Verbrennung der flüssigen Substanzen wurden Polyethylenampullen mit einem Volumen von  $1 \text{ cm}^3$  verwendet (Fa. NeoLab, Heidelberg, Germany).



**Abbildung 2.2:** Kalorimetrisches Gefäß (Kalorimeter V-O8MA: seitliche Ansicht und Draufsicht)  
1-Pfanne, 2-Achse der Rühreinheit, 3-Flügelrad, 4-Heizlamelle, 5-Buchse, 6-Öse für Henkel, 7-Anschlussstift für Motorwelle



**Abbildung 2.3:** Kalorimetrische Bombe im Querschnitt (Kalorimeter V-08MA): 1-Gegenmutter, 2- Dichtungsring, 3- Überwurfmutter, 4- Gummidichtung, 5- Abdeckung, 6- Gehäuse, 7- Platintiegel, 8- Zünddraht, 9- Kathode, 10- Anode

Der äußere Kalorimetermantel stellt ein doppelwandiges Gefäß dar und ist mit ca. 20 Litern destilliertem Wasser gefüllt, dessen Vortemperierung mit Hilfe eines externen Thermostaten (Haake F6) durch eine Rohrschlange erfolgt. Die Feintemperierung wird durch ein internes elektrisches Heizelement ermöglicht, welches sich in regelmäßigen Zeitintervallen über ein Widerstandsthermometer regulieren lässt. Die konstante Temperatur des Wassers im äußeren Mantel (Abb. 2.2), welches durch eine Rührereinheit zur gleichmäßigen Wärmeverteilung umgewälzt wird, sorgt für eine definierte Umgebung und der Innenraum des kalorimetrischen Gefäßes, dessen Außenfläche zur Vermeidung von Wärmestrahlung verspiegelt ist, wird auf diese Weise gegen den Temperaturunterschied abgeschirmt. Die kalorimetrische Bombe (siehe Abb. 2.3) taucht in das kalorimetrische Gefäß ein, welches mit einer genau festgelegten Menge von bidestilliertem Wasser gefüllt ist. Diese Wassermenge nimmt einen direkten Einfluss auf die Wärmekapazität des Kalorimeters und wurde so bemessen, dass der Kopf der Kalorimeterbombe ausreichend mit Wasser bedeckt ist. Das Wasser im Kalorimetergefäß wird durch eine eigene Rührereinheit umgewälzt, dessen Temperatur über einen Pt-Messfühler auf  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$  K genau ermittelt wird.

### 2.2.3 Durchführung der Experimente

Die Details zur Durchführung eines Verbrennungsexperimentes sind in folgenden Arbeiten beschrieben [21,22]. Es folgt eine kurze Beschreibung der wichtigsten Schritte.

Für die Kalibriermessung wurde ca. 0,6 g Benzoesäure eingewogen und in eine Pressform gebracht. Die so vorbereitete Probe wurde auf  $\pm 1 \cdot 10^{-6}$  g genau abgewogen und die Masse der Probe  $m$  nach der Auftriebskorrekturformel Gl. 2.9 unter Berücksichtigung ihrer Massendichte  $\rho_p$ , der Massendichte der Luft  $\rho_L$  und der Massendichte der Kalibriergewichte der Waage ermittelt.

$$m = n_w \cdot \frac{1 - \rho_L / 8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}}{1 - \rho_l / \rho_p} \quad (2.9)$$

Mit  $n_w$  ist die Masse, die an der Waage abgelesen wird, gemeint. Für die Massendichte der Benzoesäure wurde der im Zertifikat der Standardsubstanz angegebene Wert verwendet. Die Massendichte der Substanzen wurde aus der Literatur bzw. aus dem Katalog des Herstellers entnommen und für die Massendichte der verwendeten Polyethylenkapsel wurde der schon bekannte Wert aus [23] übernommen. Diese sind zusammen mit den Werten der spezifischen Wärmekapazitäten  $C_p$  und der Druckkoeffizienten der spezifischen Energie  $(\Delta u / \Delta P)_V$  in Tabelle 2.1 angegeben.

**Tabelle 2.1:** Werte für die Massendichten  $\rho$ , spezifischen Wärmekapazitäten  $C_p$  und Druckkoeffizienten der spezifischen Energie  $(\Delta u / \Delta P)_V$  bei  $T = 298,15$  K der verwendeten für Verbrennungsexperimente Hilfssubstanzen

Substanz	Formel	$\rho^b$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$c_p^a$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ g}^{-1}$	$(\Delta u / \Delta P)_V$ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$	$10^{-6} \cdot (\delta V / \delta T)_p$ $\text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1}$
Benzoesäure	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	1,011	2,38	-0,1	0,1
Polyethylenampulle	$\text{CH}_{1,93}$	0,920	2,53 <sup>a</sup>	-0,1	0,1
kalorimetrischer Faden	$\text{CH}_{1,774}\text{O}_{0,887}$	1,500	1,67 <sup>a</sup>	-0,1	0,1

<sup>a</sup> DSC Messdaten

<sup>b</sup> gemessen mit einem Pyknometer

Zur Probenvorbereitung wurde die Abdeckung der kalorimetrischen Bombe vorsichtig entfernt und der abgewogene Verbrennungstiegel aus Platin in den Ring am Poldraht eingehängt (Abb. 2.3). Die flüssigen Stoffe wurden mit Hilfe einer Plastikspritze in handelsübliche Polyethylenkapseln eingebracht und zu geschmolzen. Ein ca. 5 cm langer Platindraht wurde an dafür vorgesehenen Platinumkontakten an der Anode und Kathode befestigt und die Polyethylenkapsel bzw. die Tablette mit Hilfe eines Baumwollfadens mit dem Platindraht in Kontakt gebracht. Zur Lösung der bei der Verbrennung entstehenden Oxide und zur Gewährleistung einer gesättigten Wasserdampfatmosphäre wurde in das Unterteil der kalorimetrischen Bombe 1g bis 1,01g bidestilliertes Wasser pipettiert. Das Verschließen der so präparierten kalorimetrischen Bombe erfolgte mit Hilfe der Überwurfmutter, die den Dichtungsring 2 auf die Gummidichtung 4 zwischen Gehäuse und der unteren Abdeckung 5 drückt. Diese Art der Abdichtung ist selbstdichtend und funktioniert so, dass durch den Druckanstieg im Inneren der Bombe der Dichtungsring durch das sich leicht aufwärts bewegende Gehäuse 4 gequetscht wird und sich eng an die Wandung schmiegt. Um den Luftsauerstoff zu verdrängen wurde die kalorimetrische Bombe fünfmal mit 5 bar hochreinem Sauerstoff befüllt, der sogleich wieder abgelassen wurde. Nach dieser Spülung wurde die Bombe mit 30 bar Sauerstoff befüllt. Im Sauerstoff ist eine geringe Menge vom Stickstoff  $\text{N}_2$  zu finden. Die bei der Verbrennung von  $\text{N}_2$  entstehende Salpetersäure wurde im Anschluss an das Verbrennungsexperiment durch Titration mit 0,1 N NaOH Standardlösung bestimmt.

### 2.2.4 Auswertung der Ergebnisse

In der Abbildung 2.4 sieht man, wie sich die Temperatur im Wasserbad während eines typischen verbrennungskalorimetrischen Experiments mit der Zeit ändert.

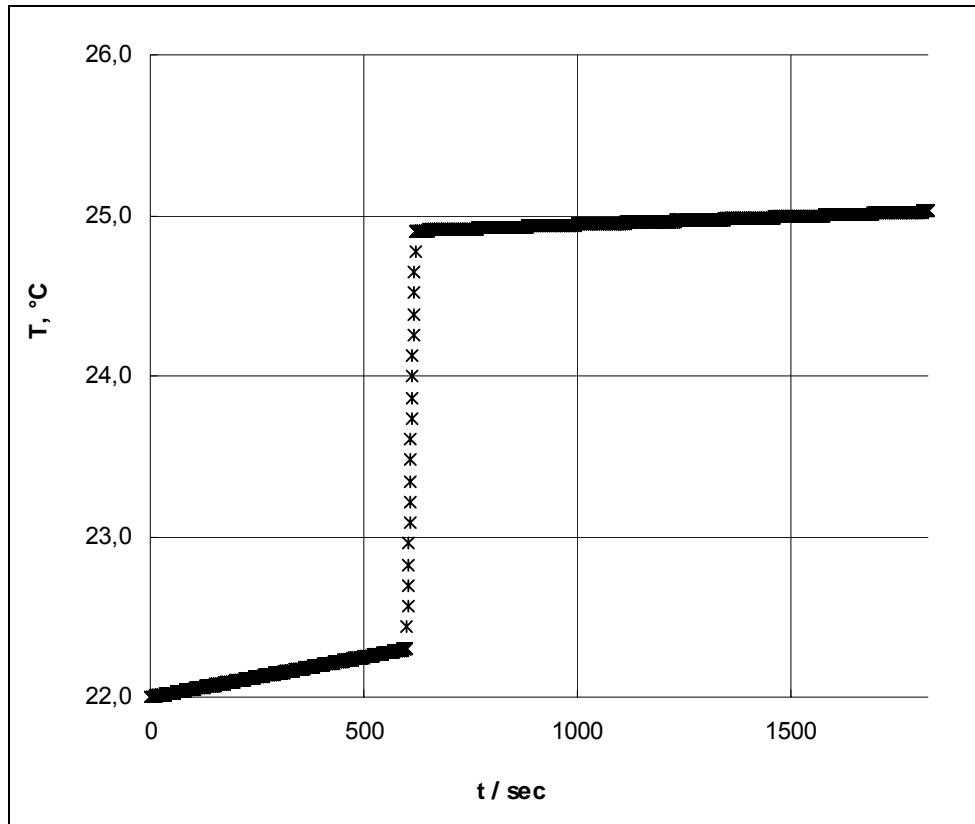
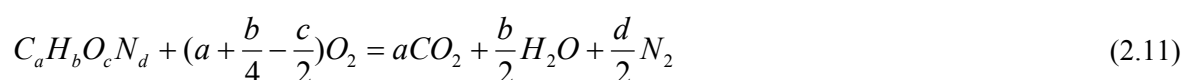


Abbildung 2.4: Temperaturänderung während eines kalorimetrischen Experimentes

Die Temperatur im Kalorimetergefäß liegt bei Versuchsbeginn etwas unterhalb der äußeren Manteltemperatur. Aufgrund des Wärmeübergangs wird während einer etwa zehnmütigen Einstellzeit und einer anschließenden andauernden Vorperiode (erste durchgehende Linie in Abb. 2.4) ein langsamer, annähernd linearer Temperaturanstieg beobachtet. Nach Erreichen der Zündtemperatur wird mit Hilfe eines elektrisch zum Glühen gebrachten Platindrahtes die Verbrennungsreaktion gestartet und die Hauptperiode eingeleitet. Unter dem hohen Sauerstoffpartialdruck erfolgt eine rasche Verbrennung der Probe, verbunden mit einem schnellen Temperaturanstieg (einzelne Messpunkte). Das Experiment endet nach Ablauf einer gewissen Nachperiode (zweite durchgehende Linie). Durch Extrapolation der Kurvenzüge von Vor- und Nachperiode wird mit Hilfe eines Computerprogramms der korrigierte Temperaturanstieg  $\Delta T_c$  rechnerisch ermittelt. Der Temperaturanstieg setzt sich aus folgenden Teilen zusammen:

$$\Delta T_c = T^f - T^i + \Delta T_{corr} \cdot (\varepsilon_{cont}) \cdot (-\Delta T_c) = (\varepsilon_{cont}^i) \cdot (T^i - 298,15) + (\varepsilon_{cont}^f) \cdot (298,15 - T^f + \Delta T_{corr}) \quad (2.10)$$

Die Reaktionsgleichung für die Verbrennung einer typischen organischen Verbindung ist allgemein durch Gl. 2.11 gegeben.



Die zur Verbrennungsreaktion zugehörige Reaktionswärme  $Q$  kann durch die allgemeine Grundgleichung der Kalorimetrie (Gl. 2.12) beschrieben werden, wobei  $\varepsilon_{calor}$  die effektive Gesamtwärmekapazität des Kalorimeters ist.

$$Q = \varepsilon_{calor} \cdot \Delta T_c \quad (2.12)$$

Unter den genannten experimentellen Bedingungen entspricht diese Reaktionswärme, unter Berücksichtigung einiger Fremdwärmen, der Verbrennungsenergie  $\Delta_c u$  der untersuchten Probe:

$$\Delta_c u = \frac{\varepsilon_{calor} \cdot \Delta T_c - m' \cdot \Delta_c u' - m'' \cdot \Delta_c u'' - \Delta U_{dec}(HNO_3) - q_e}{m} \quad (2.13)$$

In Gl. 2.13 ist  $m$  die Masse der Probe,  $m'$  die Masse des Baumwollfaden,  $m''$  die Masse der Polyethylenkapsel,  $\Delta_c u$  die massenspezifische Verbrennungsenergie der Probe,  $\Delta_c u'$  die massenspezifische Verbrennungsenergie des Baumwollfadens,  $\Delta_c u''$  die massenspezifische Verbrennungsenergie der Polyethylenkapsel,  $\Delta U_{dec}(HNO_3)$  die bei der Bildung von Salpetersäure freiwerdende Wärme und  $q_e$  die elektrische Zündenergie. Die in einer Nebenreaktion entstehende Menge an  $HNO_3$  muss gesondert durch Titration bestimmt werden.

Die Wärmekapazität des Kalorimeters  $\varepsilon_{calor}$  wurde in einer Verbrennungsserie aus 5-7 Experimenten mit Benzoesäure als Standardreferenzsubstanz (Probe SRM 39i, NIST) je nach Typ des verwendeten Kalorimeters nach Gl. 2.13 bestimmt und durch gelegentlich wiederholte Messungen über den gesamten Messzeitraum bestätigt. Für die spezifische Verbrennungsenergie wurde der im Zertifikat des Standards angegeben Wert [21]  $\Delta_c u_{298}^\circ(C_7H_6O_2) = (-26434 \pm 3) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  verwendet. Die spezifische Verbrennungsenergie der Polyethylenkapsel  $\Delta_c u_{298}^\circ(CH_{1,93})$  wurde in einer Verbrennungsserie aus 7-10 Experimenten bestimmt. Die Werte für die spezifische Verbrennungsenergie von Baumwolle und dessen stöchiometrische Zusammensetzung  $\Delta_c u_{298}^\circ(CH_{1,774}O_{0,887}) = (-16945,2 \pm 4,2) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  wurde bereits früher bestimmt [21]. Für die auftretende Wärme der elektrischen Zündung wurde ein Wert von 2,2 J ermittelt. Die Energiekorrekturen für die Bildung von Salpetersäure wurden auf der Basis des Wertes  $\Delta U_{dec}(HNO_3) = -59,7 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$  [21] für die Bildungsenergie von  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HNO}_3(\text{aq})$  aus  $N_2(\text{g})$ ,  $O_2(\text{g})$  und  $H_2O(\text{l})$  berücksichtigt.

Anschließend sind noch Korrekturen zur Umrechnung von  $\Delta_c u$  auf den idealisierten Standardzustand  $\Delta_c u_{298}^\circ$  erforderlich. Die so genannte Washburn-Korrektur berücksichtigt die Umrechnung der kondensierten (im wesentlichen  $H_2O$ ) und gasförmigen Phase auf einen Druck von 1 atm, die Lösungs- und Verdünnungswärmen der gasförmigen Produkte in der flüssigen Phase, die Verdampfungswärme von  $H_2O$  so wie einige weitere Energiekorrekturen, die mit den nicht isothermen Bedingungen in der kalorimetrischen Bombe verbunden sind. Die durchgeführten Korrekturen sind in [21] beschrieben.

Die Ergebnisse aller durchgeführten Verbrennungsexperimente sind im Anhang B aufgelistet. Die erhaltenen Werte für die spezifischen Verbrennungsenergien  $\Delta_c u_{298}^\circ$ , ihre Mittelwerte und Standardabweichungen vom Mittelwert sind ebenfalls im Anhang B aufgeführt.

Die spezifischen Verbrennungsenergien  $\Delta_c u_{298}^\circ$  wurden nach Gl. 2.14 in ihre molaren Standardverbrennungsenthalpien  $\Delta_c U_{298}^\circ$  unter Verwendung der Atommassen der Elemente entsprechend den aktuellen Empfehlungen der IUPAC [24] umgerechnet

$$\Delta_c U_{298}^\circ = \Delta_c u_{298}^\circ \cdot M \quad (2.14)$$

und mittels Gl. 2.15, auf dem ersten Satz der Thermodynamik basierend, in die molare Standardverbrennungsenthalpien umgerechnet.

$$\Delta_c H_{298}^\circ = \Delta_c U_{298}^\circ + P^\circ \Delta_c V_{298}^\circ \approx \Delta_c U_{298}^\circ + RT \sum_i \nu_i \quad (2.15)$$

In Gl. 2.15 ist  $\sum_i v_i$  die Änderung der stöchiometrischen Koeffizienten der an der Verbrennungsreaktion beteiligten gasförmigen Edukte und Produkte und  $\Delta_c V_{298}^o$  ist das molare Standardreaktionsvolumen.

Aus den  $\Delta_c H_{298}^o$  wurden schließlich mittels des Satzes von Hess unter Berücksichtigung der Bildungsenthalpien der beteiligten Edukte und Produkte die molaren Standardbildungsenthalpien  $\Delta_f H_{298(cond)}^o$  für eine kondensierte Phase (eine Flüssigkeit oder kristalliner (fester) Zustand) nach Gl. 2.16 erhalten.

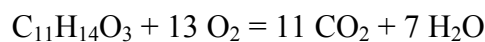
$$\Delta_f H_{298(cond)}^o = \sum_i v_i \Delta_f H_{i,298}^o - \Delta_c H_{298}^o \quad (2.16)$$

Es wurden die durch CODATA [25] festgelegten Werte der molaren Bildungsenthalpien von  $H_2O(l)$  [ $\Delta_f H_{298(liq)}^o = (-285,830 \pm 0,042) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] und  $CO_2(g)$  [ $\Delta_f H_{298(gas)}^o = (-393,51 \pm 0,13) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] verwendet.

Der gesamte Fehler eines Verbrennungsexperimentes wurde nach dem Verfahren von Olofsson [26] kalkuliert und beinhaltet die Ungenauigkeiten des Verbrennungsexperimentes der Substanz bzw. Hilfsmaterialien (kalorimetrischer Faden oder Polyethylenampullen), von Kalibrierungsexperimenten, Fehler der Bildungsenthalpien von Verbrennungsprodukten  $CO_2$  und  $H_2O$ .

Ein Beispiel für die Berechnung des gesamten Fehlers des Experimentes (am Beispiel von tert-Butylphenylcarbonat) ist unten dargestellt:

$\Delta_c u^o (liq) / (J \cdot g^{-1})$	$-29482,7 \pm 3,6$
$\varepsilon / (J \cdot K^{-1})$	$14807,1 \pm 0,9$ oder $0,006\%$
$\Delta_c u^o (Polyethylen) / (J \cdot g^{-1})$	$-46361,0 \pm 3,1$ oder $0,007\%$
$\Delta_c u^o (liq)$	$-5726,3$
$/(kJ \cdot mol^{-1})$	
sd mean	$-(3,6/29482,7) \cdot 100 = 0,0122\%$
total sd mean	$\sqrt{(sd \text{ mean}_{exp})^2 + (sd \text{ mean}_{calibration})^2 + (sd \text{ mean}_{polythen})^2 + (sd \text{ mean}_{benzoic \text{ acid}})^2}$
	$\sqrt{0,0122^2 + 0,006^2 + 0,007^2 + 0,0057^2} = 0,0164$
2x total sd mean	$2 \cdot total \text{ sd mean}$
	$2 \cdot 0,0164 = 0,0327$
	$-5731,3 \pm 1,9$
$\Delta_c H_m^o / (kJ \cdot mol^{-1})$	$(-\Delta_c H_m^o \cdot 2 \cdot total \text{ sd mean}) / 100$
	$5731,3 \cdot 0,0327 / 100 = 1,9$



$$\Delta_f H_m^o H_2O(l) : (-285,830 \pm 0,042) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^o CO_2(g) : (-393,51 \pm 0,13) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^o / (kJ \cdot mol^{-1}) \quad \sqrt{1,9^2 + (11 \cdot 0,13)^2 + (7 \cdot 0,04)^2} = 2,4$$

$$-598,1 \pm 2,4$$

Mit Hilfe der in den folgenden Abschnitten angegebenen Verdampfungsenthalpien  $\Delta_f^g H_{298}^o$  wurden die erhaltene Werte von  $\Delta_f H_{298(cond)}^o$  in die Standardbildungsenthalpien für den gasförmigen Zustand  $\Delta_f H_{298(gas)}^o$  nach Gl. 2.17 umgerechnet.

$$\Delta_f H_{298(gas)}^o = \Delta_f H_{298(liq)}^o + \Delta_f^g H_{m298}^o \quad (2.17)$$

In den folgenden Abschnitten sind die erhaltene Werte für  $\Delta_c H_{298}^o$ ,  $\Delta_f H_{298(cond)}^o$  und  $\Delta_f H_{298(gas)}^o$  für alle in dieser Arbeit untersuchten Stoffe zusammengestellt und wenn möglich mit den Literaturdaten verglichen.

### 2.3 Grundlagen für quantenmechanische ab initio-Rechnungen

Die Quantenmechanik etwickelte sich seit den zwanziger Jahren des 20. Jahrhunderts. Ausgehend vom Konzept des Welle-Teilchen-Dualismus von de Broglie (1924), postulierte Schrödinger 1926 die fundamentale Gleichung der Quantenmechanik. Die Schrödinger-Gleichung in ihrer zeitunabhängigen Form lautet:

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r) \quad (2.18)$$

In Gl. (2.18) ist  $\hat{H}$  der Hamiltonoperator, die Eigenwerte der Lösungen der partiellen Differentialgleichung können als Energie E des betrachteten Systems erhalten werden. Der stationäre Zustand eines Systems wird bei Anwesenheit zeitlich veränderlicher externer Felder nach Gl. (2.18) vollständig durch eine Funktion  $\psi$  in Abhängigkeit aller Ortskoordinaten der Atomkerne und Elektronen beschrieben, die hier verallgemeinert mit r abgekürzt sind. Die so genannte Zustands- oder Wellenfunktion  $\psi$  muss eindeutig, stetig und quadratisch integrierbar sein. Bei Kenntnis der Wellenfunktion  $\psi$ , deren Betragsquadrat als Wahrscheinlichkeitsdichte für das Auftreten eines Mikroobjektes im Raum interpretiert werden kann, lassen sich sämtliche Informationen über den Zustand des Systems gewinnen. Das Hauptziel der Quantenmechanik besteht in der Ermittlung dieser Zustandsfunktion und der Entschlüsselung ihres Informationsgehaltes.

Eine exakte analytische Lösung der Schrödinger-Gleichung ist nur für einfache Systeme möglich. Werden Mehrelektronensysteme untersucht, so müssen numerische Lösungsverfahren verwendet werden. Prinzipiell unterscheidet man zwischen „ab initio“- (lat. „von Anfang an“) und semiempirischen Verfahren. Die letztere nutzen experimentelle Daten, um verschiedene Rechnungsparameter festzulegen und damit den Rechenaufwand zu verringern. Semiempirische Verfahren werden meist zur qualitativen Beschreibung sehr großer Strukturen eingesetzt. Zur möglichst genauen Berechnung von thermodynamischen Eigenschaften wie z.B. Standardbildungsenthalpien sind diese Verfahren jedoch zu ungenau und damit ungeeignet. Dagegen besitzen ab initio-Verfahren eine ausreichende Genauigkeit.

#### 2.3.1 Ab initio-Methoden der Quantenchemie

Bei allen ab initio-Methoden wird die Wellenfunktion  $\psi$  näherungsweise mit Hilfe so genannter Basisfunktionen beschrieben. Unter dem Begriff Basissatz versteht man eine Menge von Basisfunktionen, die zur mathematischen Beschreibung der Elektronenorbitale in einem System dienen. Die Basisfunktionen sollen die Elektronenhülle möglichst gut beschreiben und den Rechenaufwand niedrig halten. Theoretisch kann jede nur vorstellbare Wellenfunktion durch eine geeignete mathematische Kombination dieser Funktionen



dargestellt werden. Dafür braucht man unendlich viele solcher Basisfunktionen. In diesem Fall handelt es sich um einen vollständigen oder kompletten Basissatz.

Die Grundlage für einige wichtigen Näherungsmethoden bietet das Variationstheorem. Es besagt, dass die mit einer beliebigen Wellenfunktion  $\psi_a$  nach Anwendung des Variationsintegrals berechnete Energie  $E_a$  immer größer ist als der Energiewert, der mit der wahren Wellenfunktion bestimmt wird.

$$E_a = \int \psi_a^* \hat{H} \psi_a d\tau \geq E_0 \quad (2.19)$$

Die Differenz ( $E_a - E_0$ ) ist dabei ein Maß für die Qualität der Versuchsfunktion  $\psi_a$ . Wird diese in Abhängigkeit von einer festgelegten Anzahl Parametern  $c_i$  formuliert, so ist auch der Erwartungswert der Energie  $E_a$  eine Funktion dieser Parameter. Diese können z.B. die Koeffizienten einer Linearkombination von Basisfunktionen zur Wellenfunktion sein. Für die beste Wellenfunktion nimmt der Energieerwartungswert ein Minimum an:

$$\frac{\partial E_a}{\partial c_1} = \frac{\partial E_a}{\partial c_2} = \dots = \frac{\partial E_a}{\partial c_m} = 0 \quad (2.20)$$

Die Versuchsfunktion  $\psi_a$  kann also theoretisch auf diese Weise beliebig genau der wahren Wellenfunktion  $\psi_0$  angenähert werden. Näherungsmethoden, die auf dem Variationstheorem beruhen, bezeichnet man als variational. Hierunter fallen die SCF-Rechenmethoden oder auch die CI-Methoden. Neben den variationalen Methoden wurden auch störungstheoretische Ansätze entwickelt, deren bekannteste Vertreter die Möller-Plesset-Störungsmethoden darstellen. Auf die Grundlagen der variationalen CI-Methoden und komplexerer Varianten wie die nicht-variationalen CC- und QCI-Methoden soll hier nicht näher eingegangen werden.

### 2.3.1.1 Self-Consistent-Field-Näherung (SCF)

Hierbei wird ein Atomkern mit unendlich schwerer Masse vorausgesetzt, um mit der Elektronenmasse  $m_e$  anstelle der reduzierten Masse aus Elektron und Kern rechnen zu können [27]. Der Hamilton-Operator für ein n-Elektronenatom im Sinne der Born-Oppenheimer-Näherung ist:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.21)$$

Der erste Term in Gleichung 2.20 enthält die Laplace-Operatoren für die kinetische Energie der Elektronen, der zweite beschreibt das Coulomb-Potential für die Anziehung zwischen der Kernladung  $Ze$  und der Ladung der Elektronen. Der letzte Term entspricht dem Coulomb-Potential für die Elektron-Elektron-Abstoßung. Das Auftreten der Elektron-Elektron Abstände  $r_{ij}$  im dritten Term in Gl. (2.21) verhindert eine - ansonsten in der Quantenchemie oft mit Erfolg durchgeführte - Separation der Variablen. Um die Schrödinger-Gleichung (2.19) mit dem Hamiltonoperator aus Gl. (2.21) trotzdem in n-Elektronengleichungen zerlegen zu können, ist das dem dritten Term entsprechende Potential  $V^{ee}$  durch eine geeignete Näherung zu substituieren. Dazu wäre einerseits die vollständige Vernachlässigung der Elektronenwechselwirkung möglich ( $V^{ee} = 0$ ), andererseits stellt aber auch jeder Ausdruck der Form

$$V^{ee} = \sum_{i=1}^n v(r_i) \quad (2.22)$$

eine separierbare Näherung dar.

Unabhängig von der genauen funktionalen Form von  $v$  spricht man - da  $v$  lediglich vom Abstand  $r_i$  zwischen dem Elektron  $i$  und dem Kern abhängt und damit sphärisch ist - von einer Zentralfeldnäherung. Die direkte Wechselwirkung zwischen einem Elektron und allen anderen wird durch die Wechselwirkung dieses Elektrons mit der gemittelten radialsymmetrischen Ladungswolke der restlichen Elektronen ersetzt.

Bei geeigneter Darstellung der Wellenfunktion des Gesamtsystems als Funktion der Einelektronen-Wellenfunktionen kann in einem iterativen Prozess unter Berücksichtigung des Variationstheorems die im Rahmen der Zentralfeldnäherung bestmögliche Wellenfunktion gefunden werden. Bei dieser als Hartree-Fock-Methode bekannten Vorgehensweise [28], bei der jede Einelektronen-Wellenfunktion einschließlich der zugehörigen Spinfunktionen mit dem mittleren Feld allen anderen Elektronen in Einklang gebracht wird, wird die Energie eines Systems nur unter Berücksichtigung der  $n$  energieärmsten Spinorbitale ermittelt. Da sich dieser elektronische Grundzustand durch eine einzige Determinante vom Slater-Typ darstellen lässt, wird diese Herangehensweise auch als „Eindeterminantenansatz“ bezeichnet.

Der Hamiltonoperator zur Berechnung der Energie eines Moleküls ist bei der Vernachlässigung der Kernbewegung gemäß der Born-Oppenheimer-Näherung gegeben als:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^n \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (2.23)$$

wobei  $k$  die Anzahl der im Molekül vorhandenen Atome darstellt. Zur Beschreibung molekularer Systeme mit mehreren Zentren ist das Modell der Zentralfeldnäherung nicht geeignet, da das effektive Feld von den Koordinaten aller Zentren abhängig ist. Die Mittelung über die Winkel und die näherungsweise Darstellung des Wechselwirkungspotentials durch eine radialsymmetrische Funktion kann nicht mehr wie im Falle von Atomen durchgeführt werden. Ein rein numerischer Einsatz für die Wellenfunktion wird daher aufgrund des extremen Rechenaufwands unbrauchbar und ist nur in sehr einfachen Fällen versucht worden.

Das Problem ist lösbar, wenn von vornherein Näherungsannahmen bezüglich der analytischen Gestalt der Molekülorbitale gemacht werden. Gebräuchlich ist der LCAO-MO-Ansatz, bei dem die Molekülorbitale als Linearkombination von  $m$  Atomorbitalen (bzw. Basisfunktionen) dargestellt werden:

$$\varphi_i = \sum_{j=1}^m c_{ij} \chi_j \quad (2.24)$$

Damit wird das Problem der vollständig punkweisen Berechnung der Molekülorbitale auf die Bestimmung der Koeffizienten der Linearkombination reduziert. Die mathematischen Voraussetzungen dafür sind in [29] gegeben.

Die SCF-Methode ergibt nur eine recht grobe Näherung der wahren Wellenfunktion. Die Elektronenwechselwirkung wird schlecht beschrieben, da jedes Elektron nur der durchschnittlichen Ladungsverteilung der übrigen Elektronen ausgesetzt ist. Direkte Elektron-Elektron-Wechselwirkungen, die sogenannte Elektronenkorrelation werden in diesem Modell nicht berücksichtigt. Aber zur Berechnung sinnvoller Wellenfunktionen als Ausgangsbasis für die Näherungsmethoden höherer Qualität ist die SCF-Methode („post-SCF“ oder auch „high level“ ab initio Methoden) als eine wertvolle Methode anzusehen.

### 2.3.1.2 Møller-Plesset-Störungsmethoden (MPn)

Im Grundsatz zur Variationsmethode wird angenommen, dass die Elektronenwechselwirkung als Störung eines Systems ohne Elektronenwechselwirkung aufgefasst wird und Energie und Wellenfunktion in Potenzreihen nach dem Grad der Störung entwickelt werden. Møller-Plesset-Methoden  $n$ -ter Ordnung (kurz MPn) stellen die einfachste Form störungstheoretischer Methoden dar. Dabei ist die Anwendung der Störungstheorie meist zweiter und vierter Ordnung („MP2“, „MP4“) [30] verbreitet.

Der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  wird hier in zwei Anteile zerlegt: in den Operator  $\hat{H}_0$ , der das ungestörte System beschreibt, und in den Störungsterm  $\lambda\hat{H}'$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}' \quad (2.25)$$

$\hat{H}_0$ ,  $\psi^{(0)}$  sowie der Energiewert  $E^{(0)}$  für das ungestörte System seien bekannt. Das Produkt  $\lambda\hat{H}'$  muss hinreichend klein gegenüber  $\hat{H}_0$  sein, damit die folgenden Vereinfachungen durchgeführt werden können. Die gesuchte Wellenfunktionen  $\psi$  und die Energiewerte  $E$  des Operators  $\hat{H}$  werden als Potenzreihen des Störparameters  $\lambda$  entwickelt:

$$\psi = \psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \lambda^2\psi^{(2)} + \dots \quad (2.26)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (2.27)$$

Nach Rayleigh und Schrödinger werden die Gleichungen (2.25), (2.26) und (2.27) in die Schrödinger-Gleichung eingesetzt. Anschließend kann ein Koeffizientenvergleich für gleiche Potenzen für  $\lambda$  durchgeführt werden, woraus sich ein System inhomogener Differentialgleichungen ergibt:

$$\lambda^0 : (\hat{H}_0 - E^{(0)})\psi^{(0)} = 0 \quad (2.28)$$

$$\lambda^1 : (\hat{H}_0 - E^{(0)})\psi^{(1)} = (E^{(1)} - \hat{H}')\psi^{(0)} \quad (2.29)$$

$$\lambda^2 : (\hat{H}_0 - E^{(0)})\psi^{(2)} = (E^{(1)} - \hat{H}')\psi^{(1)} + E^{(2)}\psi^{(0)} \quad (2.30)$$

Die Korrekturen  $E^{(n)}$  und  $\psi^{(n)}$  können sukzessiv bestimmt werden. Wenn also eine MP4-Rechnung durchgeführt wird, liefert diese die Ergebnisse der MP3- und MP2-Rechnungen nebenbei mit. In Abhängigkeit vom Grad der Störung  $n$  spricht man von Störungstheorie  $n$ -ter Ordnung. Die Gesamtenergie des Systems ergibt sich als Summe der Energien jedes Störungsgrades:

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + E^{(3)} + \dots \quad (2.31)$$

Die Energie nullter Störungsordnung ist die Summe der Eigenwerte der besetzten Spinorbitale, die Summe aus  $E^{(0)}$  und  $E^{(1)}$  entspricht der Hartree-Fock-Energie.

### 2.3.1.3 Dichte-Funktional-Theorie (DFT)

Die Dichte-Funktional-Theorie-Verfahren basieren auf der Behandlung der Elektronenkorrelation über allgemeine Funktionale der Elektronendichte  $\rho$  [31-34]. Diese Methoden besitzen ihren Ursprung im Hohenberg-Kohn-Theorem, das die Existenz eines speziellen Funktionals beweist, welches sowohl den energetischen Grundzustand als auch die Elektronendichte exakt beschreibt. Das Theorem liefert jedoch keine Aussagen, über die genaue Form dieses Funktionals. Im Vergleich zu den oben genannten Verfahren erfolgt die Beschreibung des molekularen Systems in der DFT in seiner Reinform nicht durch die Wellenfunktion sondern durch die physikalische Beschreibung der Elektronendichte.

Im Jahre 1965 wurde auf der Grundlage physikalischer Einsichten eine praktische Methode zur Ermittlung des Funktionals entwickelt. Sie erlaubt ausreichend genaue Berechnungen von molekularen Eigenschaften, wie z.B. Molekülgeometrien, Dipolmomenten oder Schwingungsfrequenzen. DFT-Berechnungen zeichnen sich durch eine höhere Effizienz gegenüber korrelierten Hartree-Fock-Verfahren gleicher Genauigkeit aus und können bei der Untersuchung thermophysikalischer Eigenschaften genutzt werden. Sie sind für größere Systeme bevorzugt, bei denen Post-SCF-ab initio-Methoden zu aufwendig wären.

Die DFT wurde in den letzten Jahren erfolgreich bei der Modellierung unterschiedlicher Systeme - insbesondere solcher, bei denen ab initio Methoden zum Teil versagten, wie beispielsweise Übergangsmetall-Ligand-Komplexe oder offenschalige Systeme - eingesetzt und hat eine Schlüsselrolle in der Quantenchemie eingenommen. Eine empirische 3-Parameter Formulierung von Becke, Lee, Yang und Parr - B3LYP – ist die meist verwendete DFT-Methode für thermochemische Untersuchungen, die auch in dieser Arbeit verwendet wurde.

### 2.3.2 Basissätze

Alle Anwendungen der Methoden der Quantenmechanik auf molekulare Systeme beginnen mit der Wahl des Basissatzes. Ein Basissatz besteht aus einem Satz von Funktionen (den so genannten Basisfunktionen), deren Linearkombination zur mathematischen Beschreibung der Einelektronenorbitale in einem bestimmten chemischen System dienen kann. Die Ergebnisse für die Einelektronenorbitale bilden wiederum die Grundlage zur Berechnung des gesuchten Moleküls – bzw. der Atomorbitale.

Um die Orbitale exakt zu beschreiben, ist ein so genannter vollständiger Basissatz mit unendlich vielen Basisfunktionen notwendig. Die durch praktische Grenzen vorgegebenen endlichen Basissätze führen zu einem Fehler, dem *basis set truncation error*. Durch geeignete Wahl der Basisfunktionen soll ein optimales Verhältnis zwischen erzielter Genauigkeit und Rechenaufwand erreicht werden.

Als Basisfunktionen werden vor allem Gauss-Typ-Orbitale (GTO) verwendet. Sie sind in kartesischer Form definiert als:

$$\chi_G(kmn) = N \cdot x^k \cdot y^m \cdot z^n \cdot e^{-\zeta \cdot r^2} \quad (2.32)$$

$k$ ,  $m$  und  $n$  sind dabei natürliche Zahlen;  $\chi$  wird als Orbitalexponent bezeichnet und kann einen beliebigen positiven Wert annehmen;  $N$  ist die Normierungskonstante. Ein Satz dieser Funktionen mit *allen* Kombinationen von  $k$ ,  $m$  und  $n$  sowie *allen* möglichen Werten von  $\chi$  entspricht einem *vollständigen Basissatz*. Ein vollständiger Basissatz wird die für die gewählte ab initio-Methode exakte Lösung liefern und für einen solchen gibt es keine Einschränkungen des Aufenthaltsraumes der Elektronen im Rahmen des angewendeten mathematischen Modells.

Durch die Summe  $L = k + m + n$  wird der Orbitaltyp der betrachteten Basisfunktion gekennzeichnet. Bei  $L = 0$  bezeichnet man das vorliegende Orbital als s-Orbital, bei  $L = 1$  wird der Satz der drei möglichen Orbitale als p-Orbitalsatz charakterisiert.

Man spricht von kontrahierten Basissätzen, wenn jede Basisfunktion selbst eine Linearkombination aus mehreren so genannten "primitiven" Gauss-Typ Funktionen (jeweils auch GTO's) ist. Die Koeffizienten  $\zeta$  der verwendeten Basissätze und gegebenenfalls die so genannten Kontraktionskoeffizienten werden meist mit Hilfe von variationalen Methoden durch Minimierung der jeweiligen Atomenergie optimiert. Viele kommerzielle Rechenprogramme, auch in dieser Arbeit verwendetes Paket *Gaussian*,

arbeiten ausschließlich mit kontrahierten Gauss-Typ-Funktionen. Es folgt die Beschreibung einiger Begriffe, die bei kontrahierten Basissätzen zu vorhanden sind. Von *minimal basis* spricht man, wenn pro Atom- bzw. Molekülorbital genau eine Basisfunktion vorhanden ist (z. B. STO-3G). Als *double- (triple-,...) zeta basis* bezeichnet man Basissätze mit zwei (drei, ...) Basisfunktionen pro Atomorbital. Eine *polarized basis* bezeichnet einen Basissatz, der Funktionen höherer Winkelmomente enthält, als eigentlich zur Beschreibung der Valenzelektronen notwendig wäre (z. B. d-Funktionen für Elemente der zweiten Periode). Polarisationsfunktionen beeinflussen besonders berechnete Geometrien positiv, weniger die Energien. Von *augmented basis* spricht man bei Basissätzen die sehr diffuse Funktionen enthalten und somit besonders schwach gebundene Elektronen (wie sie beispielsweise in Anionen vorkommen) gut beschreiben. Im Gegensatz zu den Polarisationsfunktionen beeinflussen diese diffusen Funktionen weniger die berechneten Geometrien, führen aber zu besseren Energien. Die Bezeichnung **6-31+G(d)** oder **6-31+G\*** beispielsweise beschreibt einen Split Valence-Basissatz (Typ *double-zeta*) mit einem Satz von d-Polarisationsfunktionen und jeweils einer diffusen s- und p-Funktion für schwere Atome (alle Atome außer Wasserstoff und Helium). Die Kernorbitale bestehen aus sechs Gauss-Funktionen die zu einer Basisfunktion kontrahiert wurden und die Valenzorbitale aus zwei Basisfunktionen, wobei eine aus einer Kontraktion von drei Gauss-Funktionen und die andere aus einer einzelnen Gauss-Funktion besteht.

### 2.3.3 Verwendete Methoden und Extrapolation zu vollständigem Basissatz

Für die Basissätze sind zwei Aspekte wichtig: die Größe des Basissatzes und der methodische Aufwand der Korrelationsbehandlung.

Es wird an Methoden gearbeitet [35-41], die es erlauben sollen, auf der Grundlage praktisch realisierbarer Rechnungen für ein bestimmtes System und Erfahrungswerten für eine Reihe von Standardmolekülen zunächst die Ergebnisse mit unendlich großem Basissatz einerseits und unter maximaler Berücksichtigung der Korrelation andererseits abzuschätzen. In einem zweiten Schritt wird dann das numerische Ergebnis vorhergesagt, das dem Ergebnis einer Rechnung mit maximalem Basissatz und maximaler Berücksichtigung der Elektronenkorrelation (dem sogenannte Full CI Limit) entsprechen sollte.

Zurzeit sind die von Pople *et al.* erarbeiteten, Gaussian-*n* (kurz *G<sub>n</sub>*) Methoden (auch Kompositmethoden genannt) populär. Diese Rechenmethoden sind bekannt dafür, dass sie zuverlässige Abschätzungen für Standardbildungsenthalpien in der Gasphase für eine Vielzahl von Molekülen zulassen. In vielen Fällen stimmen die berechneten Werte mit den experimentellen Werten innerhalb 5 bis 10 kJ/mol überein. Curtiss *et al.* stellten 1998 eine neue Variante innerhalb der Gaussian-*n*-Reihe, die so genannte Gaussian-3-Theorie (kurz G3) [37] vor, welche eine signifikante Verbesserung gegenüber der älteren G2-Theorie [40] darstellt. Diese Theorie wurde angewendet auf insgesamt 299 Energien (Bildungsenthalpien, Ionisierungsenergien, Elektronen- und Protonaffinitäten ausgewählter Moleküle) aus dem G2/97 Testsatz. Die mittlere absolute Abweichung von berechneten Standardbildungsenthalpien in der Gasphase gegenüber den experimentellen Daten für diesen Testsatz beträgt 4,2 kJ/mol, was eine deutliche Verbesserung gegenüber der älteren G2-Methode bei einer gleichzeitigen Rechenzeiteinsparung darstellt.

Es folgt stellvertretend für die Gaussian-*n*-Methoden eine kurze Beschreibung des G3MP2-Modells, einer Vereinfachung des G3 Modells, welches für die meisten Berechnungen der Molekülenergien in dieser Arbeit verwendet wurde. Bei der G3MP2 Methode wird zunächst mit Hilfe der Hartree-Fock Methode mit dem 6-31G(d) Basissatz eine Geometrieoptimierung durchgeführt. Die Schwingungsfrequenzen werden mit

derselben Methode für die optimierte Struktur berechnet um die Nullpunktsenergie (ZPE) und die thermische Korrektur bei 298,15 K abzuschätzen. Die ZPE-Werte werden mit dem empirischen Faktor 0,8929 skaliert. Alle mit Hilfe der SCF/6-31G (d) Methode gefundenen Minima werden noch einmal mit MP2(FULL)/6-31G(d) reoptimiert. Die G3MP2-Methode nutzt diese Geometrien für einer Serie von Single-Point-Energieberechnungen nach den MP2/Full, QCISD(T) und MP2/GTMP2 Methoden [42], um auf vollständigen Basissatz und Full CI zu extrapolieren, woraus die elektronische Energie bei 0 K resultiert. Addiert man zu dieser Energie die ZPE und die thermische Korrektur für 298,15 K, so erhält man die innere Energie  $U$  bei 298 K und durch Standardformeln der statistischen Thermodynamik auch die Entropie bei 298,15 K und daraus alle weiteren thermodynamischen Funktionen.

### 2.3.4 Verwendete Software

In der vorliegenden Arbeit wurde das ständig weiterentwickelte Programmpaket *Gaussian* verwendet [43]. Dieses Paket ermöglicht eine Vielzahl von semiempirischen und ab initio-Berechnungen unterschiedlicher Eigenschaften von Molekülen und Atomen, wie z.B. Minimumsenergiegeometrien von Molekülen, Übergangszustände, Schwingungsfrequenzen, Kraftkonstanten, Molekülorbitale, Atomladungen, Dipolmomente, NMR-Abschirmung und magnetische Suszeptibilitäten, Polarisierbarkeiten und Elektronendichten (aktuelle Version *Gaussian* 03 [44-46]). Dabei können die Rechnungen in der Gasphase oder durch geeignete Modelle auch in Lösungen durchgeführt werden.

## 2.4 Theoretische Grundlagen der Gleichgewichtsuntersuchungen

### 2.4.1 Gleichgewichtskonstante in flüssiger Phase

Allgemein ist für eine chemische Reaktion in der flüssiger Phase



Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante  $K_a$  als Verhältnis der Aktivitäten  $a_i$  der Produkte und Edukte im Gleichgewichtszustand folgendermaßen definiert:

$$K_a = \frac{a_C \cdot a_D}{a_A \cdot a_B} \quad (2.34)$$

Die wahre thermodynamische Gleichgewichtskonstante  $K_a$  der Reaktion in Gl. 2.33 lässt sich nach folgender Gleichung (2.35) beschreiben:

$$K_a = \frac{\gamma_C \cdot \gamma_D}{\gamma_A \cdot \gamma_B} \cdot \frac{x_C \cdot x_D}{x_A \cdot x_B} = K_\gamma \cdot \frac{x_C \cdot x_D}{x_A \cdot x_B} \quad (2.35)$$

mit  $\gamma_i$  als Aktivitätskoeffiziente der Komponenten in der Reaktionsmischung und  $x_i$  als Molenbrüche der flüssiger Phase im Gleichgewichtszustand

Die Werte  $\gamma_i$  und dementsprechend das Verhältnis  $K_\gamma$  werden mit Hilfe der COSMO-RS [47] oder UNIFAC-Methode [48] berechnet.

### 2.4.2 Gleichgewichtskonstante in der Gasphase

Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante in der Gasphase  $K_p$  befindet sich im folgenden Zusammenhang mit der wahren thermodynamischen Konstante im flüssigen Zustand  $K_a$ :

$$K_a = K_p \cdot \frac{P_{A,0} \cdot P_{B,0}}{P_{C,0} \cdot P_{D,0}} \quad (2.36)$$

mit  $P_{i,0}$  als Sättigungsdampfdrücke von reinen Stoffen bei 298,15 K.

Die  $K_p$ -Werte im Gaszustand können nach der van't Hoff'sche Isotherme laut Gl. (2.37) berechnet werden.

$$\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K_p \quad (2.37)$$

mit  $\Delta_r G_m^\circ$  als freie Reaktionsenthalpie. Da die Gleichgewichtskonstante in der Gasphase  $K_p$  aus den ab initio Berechnungen zugänglich ist, öffnet Gl. (2.36) die Möglichkeit  $K_a$  für technisch relevante Reaktionen zu bestimmen.

### 2.4.3 Ermittlung der Reaktionsenthalpien und Reaktionsentropien

Die Enthalpie der chemischen Reaktionen kann aus experimentellen Werten der Bildungsenthalpien der Reaktionsteilnehmer (*laut dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik*) oder aus den Studien der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten (*zweiter Hauptsatz der Thermodynamik*) erhalten werden.

Laut dem *ersten Hauptsatz der Thermodynamik* wird die Reaktionsenthalpie als Differenz zwischen den Bildungsenthalpien der Produkte und Edukte (Ausgangsstoffe) definiert (Gl. 2.38).

$$\Delta_r H_m^\circ = \sum \Delta_f H_{m,i}^\circ (\text{Produkte}) - \sum \Delta_f H_{m,i}^\circ (\text{Edukte}) \quad (2.38)$$

Aus der van't Hoff'sche Isotherme

$$d \ln K / dT = \Delta_r H_m^\circ / RT^2 \quad (2.39)$$

ergibt sich aus der linearen Abhängigkeit von  $\ln(K)$  gegen  $1/T$  der Anstieg und damit die Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_r H_m^\circ$ , wenn die Gleichgewichtskonstante  $K$  bei jeweiligen Temperatur aus anderen Messungen bekannt ist. Diese Prozedur der Bestimmung der Gleichgewichtskonstante und ihre Temperaturabhängigkeit wurde als *Methode des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik* bezeichnet. Die Studien sind im Vergleich mit der Verbrennungskalorimetrie weniger von Verunreinigungen beeinflusst. Aus der nach solcher Vorgehensweise ermittelte Reaktionsenthalpie und den Bildungsenthalpien  $\Delta_f H_m^\circ$  einiger Reaktionsteilnehmer kann die Bildungsenthalpie anderer Komponenten bestimmt werden. *Produkte*

Die aus den Gleichgewichtsstudien erhaltenen Werte für die Gleichgewichtskonstante  $K_a$  können als Funktion der Temperatur mit einer linearen Gleichung mit Hilfe der Methode der kleinsten Abweichungsquadraten angepasst werden.

$$\ln(K_a) = a + b(T/K)^{-1} \quad (2.40)$$

Der Anstieg der nach dieser Methode erhaltenen Gerade lieferte die Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H_m^\circ$ . Der Schnittpunkt mit der Ordinatenachse lieferte die Reaktionsentropie  $\Delta_r S_m^\circ$ . Da die thermodynamische Konstante  $K_a$  für einigen Reaktionen dem Molenbruchverhältniss  $K_x$  fast gleich ist (z.B. für die Systemem von Alkylbenzolen) oder die Anstiege der Geraden  $\ln(K_a)-1/T$  und  $\ln(K_x)-1/T$  ab einer bestimmten Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung nicht mehr von Aktivitätskoeffizienten abhängig sind [49], kann man das Verhältnis der Konzentrationen  $K_x$  im Sinne der thermodynamischen Konstante verwenden.

In den folgenden Kapiteln werden vielseitige experimentelle und theoretische Untersuchungen an organischen Carbonaten und ionischen Flüssigkeiten dargestellt. Ein Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaften ist mit Hilfe der drei oben beschriebenen Methoden (Verbrennungskalometrie, Überführungsmethode und quantenmechanische Berechnungen) gegeben. Interne Konsistenz zwischen berechneten und experimentellen Werten zeichnen die ermittelten Daten als zuverlässig aus. Zusätzlich wurden die Untersuchungen an mehreren reaktiven Systemen durchgeführt. Erstens wurden die Gleichgewichtsparameter in den Reaktionen ermittelt, bei denen organische Carbonate beteiligt sind. Zweitens wurde das Gleichgewicht an den Systemen von tert-Butylbenzolen mit ionischen Flüssigkeiten als Katalysatoren untersucht. Untersuchungen am Reaktionsgleichgewicht ergaben Gleichgewichtskonstanten und Reaktionsenthalpien. Nach dem Satz von Hess wurden die Bildungsenthalpien von einigen Stoffen berechnet, was die mit Hilfe der Verbrennungskalometrie ermittelten Werte bestätigte.



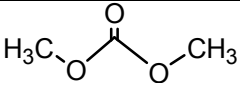
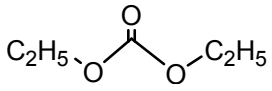
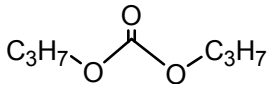
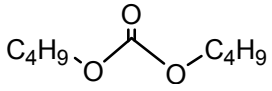
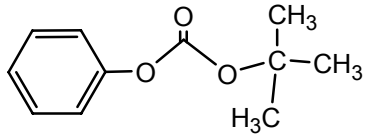
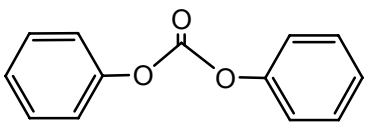
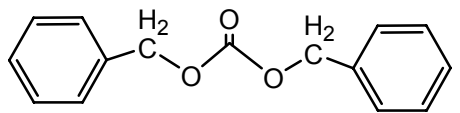
### **3 Experimentelle und theoretische Bestimmung der thermodynamischen Eigenschaften von organischen nicht-zyklischen Carbonaten**

#### **3.1 Einführung**

Man unterscheidet zwischen zyklischen und nicht-zyklischen Carbonaten. Bei nicht-zyklischen Carbonaten treten als Substituenten aliphatische, offenkettige und aromatische Systeme auf. In diesem Kapitel wird auf die Eigenschaften von einigen nicht-zyklischen organischen Carbonaten eingegangen. Die zu betrachteten Stoffe sind: Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dipropylcarbonat, Dibutylcarbonat, Dibenzylcarbonat, Diphenylcarbonat und tert-Butylphenylcarbonat. Die Strukturformeln und einige ihrer Eigenschaften sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Das Interesse an physikochemischen Eigenschaften dieser Stoffe steigt stetig. In der Literatur liegen nur einige thermodynamische Daten für Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat und Diphenylcarbonat vor (siehe Tabelle 3.2). Alkylcarbonate sind hochsiedende Flüssigkeiten (außer Dimethylcarbonat). Die meisten Untersuchungen für den Dampfdruck wurden im Bereich des Siedepunktes gemacht [50-53], so dass Extrapolation auf die Referenztemperatur 298,15 K zu einem grossen Fehler führt. In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen für die thermodynamischen Eigenschaften wie Sättigungsdampfdruck, Verdampfungs- bzw. Sublimationsenthalpie und Bildungsenthalpie im kondensierten Zustand durchgeführt. Des Weiteren wurden mit Hilfe von ab initio Berechnungen die Bildungsenthalpien in der Gasphase bestimmt. Basierend auf den experimentellen Daten wurden Inkremente für die Berechnung der Bildungsenthalpie und Phasenübergangsenthalpie entwickelt [54-58]. Im Kapitel 4 wurde das thermodynamische Gleichgewicht an Reaktionen, bei denen organische Carbonate als Reagenzien und Produkte auftreten, untersucht.

**Tabelle 3.1:** Eigenschaften der untersuchten organischen Carbonaten [59]

Substanz	Formel	Molare Masse, $\text{g mol}^{-1}$	$T_b/^\circ\text{C}$	Dichte ( $25^\circ\text{C}$ ), $\text{g cm}^{-3}$	$T_{\text{melt}}/^\circ\text{C}$
Dimethyl-carbonat		90,08	90	1,07 ( $20^\circ\text{C}$ )	0,5-4,7
Diethyl-carbonat		118,13	126-128	0,975	-43
Dipropyl-carbonat			167-168	0,944	
Dibutyl-carbonat		174,24	207,6-208		
tert-Butylphenyl-carbonat		194,23	83 (bei 0,6 mmHg)	1,05	
Diphenyl-carbonat		214,22	301-302		79-82
Dibenzyl-carbonat		242,27	180-190 (bei 2 mmHg)		29-33

### 3.2 Messergebnisse und Diskussion

**Sättigungsdampfdrücke und Phasenübergangsenthalpien** wurden mit der Überführungsmethode im Temperaturbereich um 298,15 K gemessen. Die Ergebnisse wurden mit den Literaturdaten verglichen und auf die interne Konsistenz getestet. Die Methode ist im Abschnitt 2.1.2 beschrieben.

**Die Bildungsenthalpien** im kondensierten Zustand wurden mit Hilfe des Kalorimeters V-08MA mit statischer Bombe gemessen. Die Durchführung eines kalorimetrischen Experimentes ist detailliert im Kapitel 2.2 beschrieben. Für die Verbrennung des flüssigen tert-Butylphenylcarbonats wurden Polyethylenampullen mit einem Volumen von einem Milliliter verwendet (Fa. NeoLab, Heidelberg, Germany). Die Verbrennungsexperimente an Dibenzylcarbonat konnten nur bei Zugabe von zwei bis sechs Tropfen Parafinöl durchgeführt werden. Dabei wurde festgestellt, dass das Öl die untersuchte Substanz löst, so dass diese nicht mehr in festem Zustand (Schmelzpunkt 303K), sondern in flüssigem Zustand vorliegt. Deswegen wurden die Ergebnisse für Dibenzylcarbonat in flüssigem Zustand angegeben.

**Ab initio**-Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 03 Rev.04 durchgeführt [44-46]. Energien wurden mit der Methode (Energieniveau) G3MP2

bestimmt. Geometrieoptimierungen wurden auf dem Niveau MP2(FULL)/6-31G(d) durchgeführt.

Die erhaltenen Bildungsenthalpien im kondensierten Zustand und die Verdampfungsenthalpien wurden nach den Gleichungen (3.1) und (3.2)

$$\Delta_f H_{298(gas)}^o = \Delta_f H_{298(liq)}^o + \Delta_l^s H_{m298}^o \quad (3.1)$$

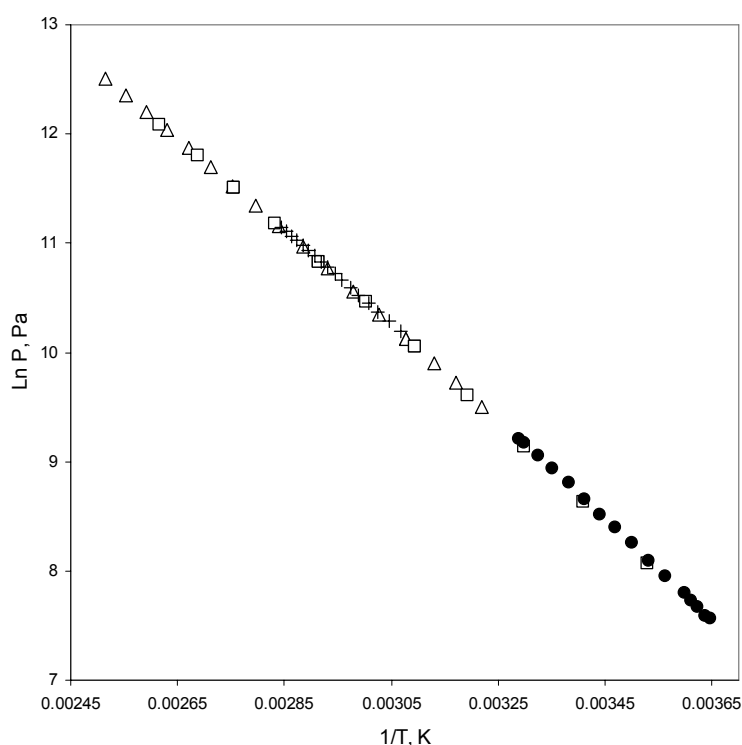
$$\Delta_f H_{298(gas)}^o = \Delta_f H_{298(cr)}^o + \Delta_{cr}^s H_{m298}^o \quad (3.2)$$

für die Ermittlung der Bildungsenthalpien im  $\Delta_f H_{298(gas)}^o$  Gaszustand verwendet und mit den Ergebnissen aus quantenmechanischen Rechnungen verglichen.

### 3.2.1 Sättigungsdampfdrücke und Phasenübergangsenthalpien von Alkyl- und Arylcarbonaten

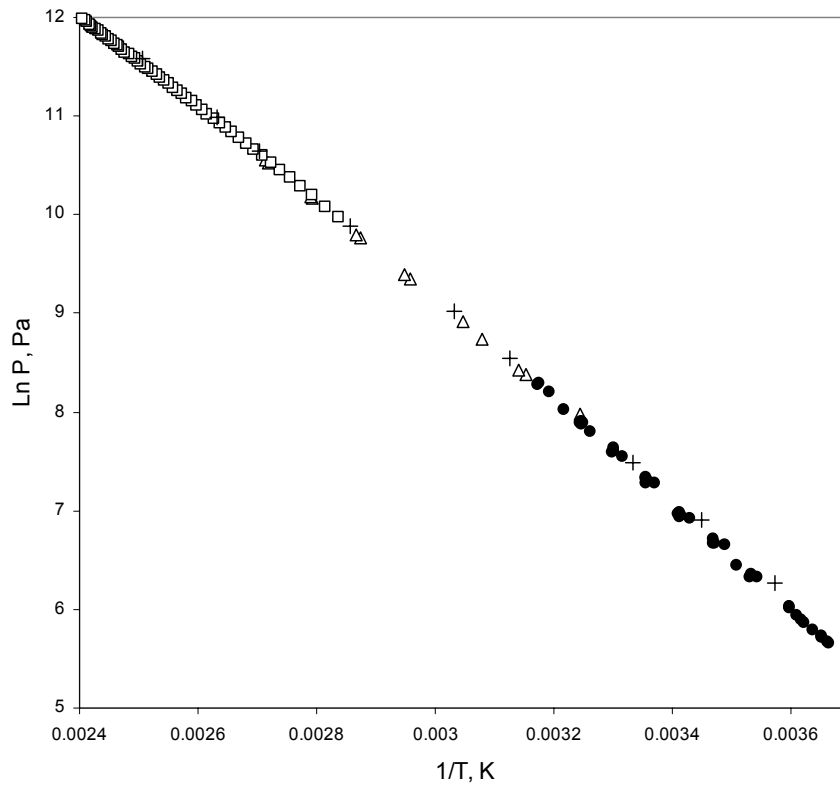
Daten für  $p_i^{\text{sat}}$  wurden als Funktion der Temperatur bestimmt (siehe Tabelle A1). Die in der Tabelle A1 dargestellten experimentellen Daten von Dimethylcarbonat (siehe Abb. 3.1.) und von Diethylcarbonat (siehe Abb.3.2.) wurden mit den Literaturdaten verglichen und zeigten gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus [50,51,52] für Dimethylcarbonat und [52,53,60] für Diethylcarbonat.

Untersuchungen des Sättigungsdampfdruckes und Verdampfungsenthalpien an Dipropyl-, Dibutyl-, Dibenzyl-, tert-Butylphenyl und Diphenylcarbonat wurden zum ersten Mal durchgeführt.



**Abbildung 3.1:** Experimentelle Daten für den Sättigungsdampfdruck von Dimethylcarbonat:

●- diese Arbeit;  $\Delta$  - [50];  $\square$  - [51]; + - [52]



**Abbildung 3.2:** Experimentelle Daten für den Sättigungsdampfdruck von Diethylcarbonat: ●- diese Arbeit;  $\Delta$  - [60];  $\square$  - [52]; + - [53]

Für die Auswertung der p-T-Daten aus der Literatur [50-53,60] wurden Gleichungen (2.7) und (2.8) genutzt und somit konnten die Enthalpien ermittelt werden. Die Verdampfungsenthalpie  $\Delta_l^g H_m$  (298,15) von Diethylcarbonat wurde in der Arbeit von *Mansson et al.* [61] direkt mit Hilfe der Kalorimetrie gemessen. In der Tabelle 3.2 sind die berechneten Werte zusammengestellt und miteinander verglichen.

**Tabelle 3.2:** Zusammenstellung der experimentellen Daten  $\Delta_l^g H_m$  von Alkyl- und Arylcarbonaten.

Substanz	Methode <sup>a</sup>	T- Bereich	$\Delta_l^g H_m (T_{av})$	$\Delta_l^g H_m^b$ (bei 298 K)	Ref.
		K	kJ·mol <sup>-1</sup>	kJ·mol <sup>-1</sup>	
Dimethylcarbonat	S	283,3-382,1	36,53±0,19	38,14±0,19	50
	E	310,6-397,5	35,51±0,12	38,30±0,12	51
	E	326,1-411,3	35,17±0,04	38,29±0,04	52
	T	274,2-304,1	38,56±0,19	38,02±0,19	diese Arbeit
Diethylcarbonat	-	263,0-398,9	41,96±0,20	43,43±0,20	53
	K	308,3-368,4	40,92±0,21	43,58±0,21	60
	C	298,15		43,60±0,15	61
	E	352,5-415,7	38,35±0,07	44,19±0,07	52
	T	273,1-315,2	44,76±0,22	44,35±0,22	diese Arbeit
Dipropylcarbonat	T	273,9-318,2	53,42±0,29	53,22±0,29	diese Arbeit
Dibutylcarbonat	T	287,1-329,1	62,08±0,38	62,88±0,38	diese Arbeit
Dibenzylcarbonat	T	341,7-373,6	89,61±0,66	96,74±0,66	diese Arbeit
t-Butylphenylcarbonat	T	293,5-348,5	65,54±0,28	67,57±0,28	diese Arbeit
Di-Phenylcarbonat	T	308,2-351,3	102,95±0,53	104,54±0,53 <sup>c</sup>	diese Arbeit
		354,5-381,5	74,17±0,32	80,93±0,32	

<sup>a</sup> Methode: E = Ebulliometrie; T = Transpiration (Überführung); S = statische Methode; K = Knudsen-Effusion Methode; C= Kalorimetrie. <sup>b</sup> Verdampfungsenthalpien bei 298,15 K wurden nach der Gl. 2.8 aus den experimentellen p-T-Daten berechnet. <sup>c</sup> Sublimationsenthalpie.

In der Arbeit von *Carsen et al.* [62] wurde auch eine Sublimationsenthalpie für Diphenylcarbonat von  $\Delta_{cr}^g H_m = (90,0 \pm 8,4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  abgeschätzt. Dieser Wert unterscheidet von in dieser Arbeit ermitteltem um fast  $15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Unter Berücksichtigung des Faktes, dass sich die Verdampfungsenthalpien mit der Genauigkeit  $\pm 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  voraussagen lassen, ist dieser Unterschied unakzeptabel groß.

Um die Korrektheit und die interne Konsistenz zwischen den in dieser Arbeit ermittelten Daten zu bestätigen, wurde aus der Gl. (3.3) die Schmelzenthalpie von Diphenylcarbonat berechnet:

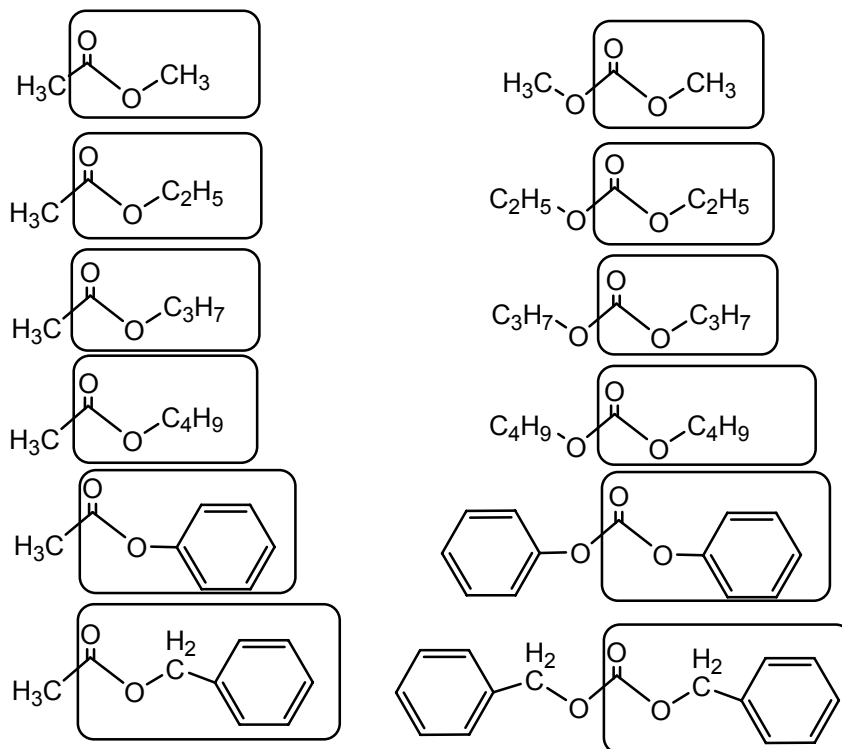
$$\Delta_{cr}^l H_m = \Delta_{cr}^g H_m - \Delta_l^g H_m \quad (3.3)$$

Die ermittelte Differenz:  $(104,54 \pm 0,53) - (80,93 \pm 0,32) = (23,4 \pm 1,3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  für die Schmelzenthalpie wurde beim Vergleich mit dem Wert von *Sinke et al.* [52]  $\Delta_{cr}^l H_m = (20,2 \pm 1,3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  bei  $T = 298,15 \text{ K}$  bestätigt. Der Wert [63] wurde vom Schmelzpunkt  $= 351,9 \text{ K}$  auf  $298,15 \text{ K}$  laut der Methode von Chikos [14-18] extrapoliert.

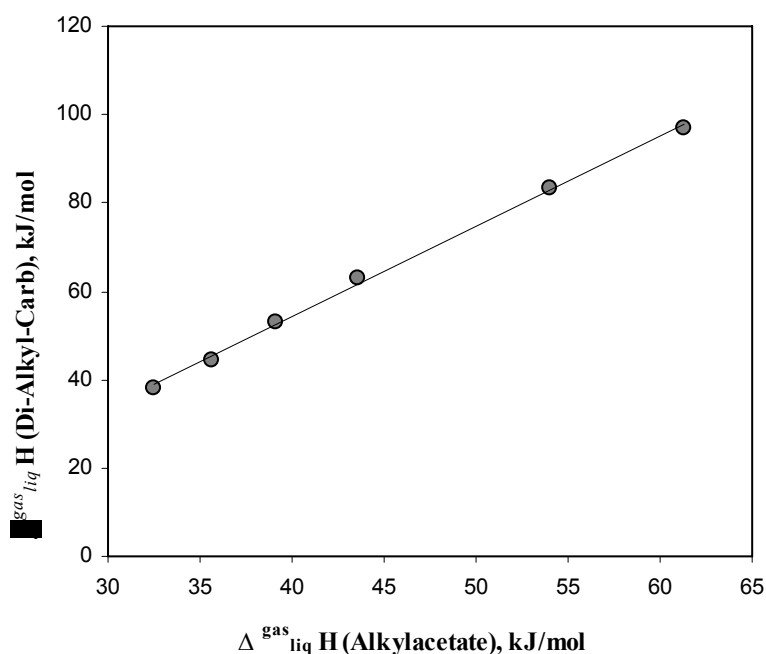
### 3.2.2 Korrelation zwischen $\Delta_l^g H_m$ von Dialkyl- und Diarylcarbonaten mit $\Delta_l^g H_m$ von analogen Alkylacetaten

Um die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse zusätzlich auf innere Konsistenz zu testen und auch einen engen Zusammenhang Struktur-Eigenschaften zu beweisen, wurden Verdampfungsenthalpien von Carbonaten  $\text{R-O-C(=O)-O-R}$  mit denen von entsprechenden Alkyl-(Aryl)acetaten  $\text{CH}_3\text{-C(=O)-O-R}$  verglichen [64,65]. Wenn man Strukturformeln von beiden Stoffgruppen betrachtet, findet man ein gleiches Strukturelement  $\text{-C(=O)-O-R}$  (siehe Abb.3.3.), so dass ein linearer Zusammenhang

zwischen thermodynamischen Eigenschaften von Carbonaten und Acetaten zu erwarten ist. Bei der Auftragung der Werte  $\Delta_l^g H_m$  von Carbonaten gegen die der Acetate ergibt sich ein linearer Zusammenhang mit dem Korrelationskoeffizienten  $R = 0,998$  (siehe Abb. 3.4). Am Beispiel der Verdampfungsenthalpien wurden diese Erwartungen bestätigt.



**Abbildung 3.3:** Strukturen von Alkyl- und Arylcarbonaten und entsprechenden Acetaten



**Abbildung 3.4:** Korrelation zwischen den Verdampfungsenthalpien  $\Delta_l^g H_m$  von Dialkylcarbonaten mit  $\Delta_l^g H_m$  von entsprechenden Alkyl-(Aryl)-acetaten [64] (Alkyl = Me, Et, n-Pr, n-Bu, Ph, Benzyl).

### 3.2.3 Bildungsenthalpien aus den kalorimetrischen Untersuchungen

Es wurden die Bildungsenthalpien mit Hilfe Verbrennungskalorimetrie an Dibenzyl-, Diphenyl-, tert-Butylphenylcarbonaten gemessen. Die für die Bestimmung der Verbrennungsenthalpie benötigten physiko-chemischen Eigenschaften sind in der Tabelle B5 zusammengefasst. Die Ergebnisse der Experimente sind in den Tabellen B1-B3 dargestellt. Tabelle 3.4 fasst die Standardverbrennungs- und Bildungsenthalpien von organischen Carbonaten zusammen. Der Wert der Bildungsenthalpie von Diphenylcarbonat befinden sich in einer guten Übereinstimmung mit den aus der Literatur [63,66]. (siehe Tabelle 3.3)

**Tabelle 3.3:** Zusammenstellung der thermochemischen Daten von Dialkyl- und Diarylcarbonaten bei 298,15 K (in kJ mol<sup>-1</sup>)

Substanz	$\Delta_c H_m^\circ$	$\Delta_f H_m^\circ$ (l), kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f H_m^\circ$ , kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f H_m^\circ$ (g), kJ mol <sup>-1</sup>
Dimethylcarbonat (l)	-	-608,7±0,4 [67]	38,02±0,19	-570,7±0,40
Diethylcarbonat (l)	-	-681,5±0,8 [68]	44,35±0,22	-637,2±0,8
Dipropylcarbonat (l)	-	-	53,22±0,29	-
Dibutylcarbonat (l)	-	-	62,88±0,38	-
Di-tert-Butylcarbonat (cr)	-	-	65,44±0,22[69] <sup>a</sup> 49,2 <sup>b,c</sup>	-
Methylcyclohexyl- carbonat (l)	-	-708,8±2,1 [70]	51,2±3,6 [70]	-657,6±4,2
Dicyclohexyl- carbonat (cr)	-	-830,5±5,9 [70]	66,8±5,4 [70] <sup>a</sup>	-763,7±8,0
Dibenzylcarbonat (l)	-7436,8±1,7	-466,7±2,6	96,74±0,66	-370,0±2,7
tert-Butylphenyl- carbonat (l)	-5731,3±1,9	-598,1±2,4	67,57±0,28	-530,5±2,4
Diphenylcarbonat (cr)	-6142,7±1,7 -6143,6±1,9[63] -6138,6±22,6[66]	-402,1±2,4	104,54±0,53 <sup>a</sup> 80,93±0,32	-297,6±2,5

<sup>a</sup> Sublimationsenthalpie. <sup>b</sup> Verdampfungsenthalpie wurde mit Hilfe der Schmelzenthalpie

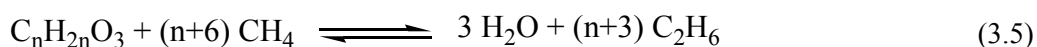
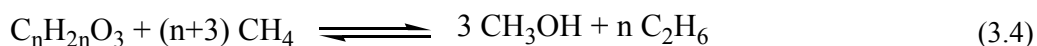
$\Delta_f H_m^\circ$  (T<sub>fus</sub>)=54,4(JK<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) [14-18] berechnet. <sup>c</sup> Schmelzpunkt T<sub>m</sub> = 321 K aus [71].

Aus den Werten für Verdampfung- bzw. Sublimationsenthalpie und Bildungsenthalpie im kondensierten Zustand von Carbonaten kann man die Bildungsenthalpien in der Gasphase nach Gl. (3.1) oder (3.2) berechnen.

Die experimentell ermittelten Daten  $\Delta_f H_m^\circ$  (gas) bei 298,15 K sind ebenfalls in der Tabelle 3.3. gegeben.

### 3.2.4 Quantenmechanische Rechnungen für Dialkyl- und Diarylcarbonate

Die *ab initio* Berechnungen wurden basierend auf den Atomisierungsreaktionen [72] und „bond separation“ Reaktionen [73] durchgeführt. Für die zweite Methode wurden folgende Reaktionen ausgewählt (siehe Gl. (3.4) und (3.5)):



Unter Verwendung von berechneten G3MP2-Reaktionsenthalpien und bekannten verlässlichen Bildungsenthalpien  $\Delta_f H_m^\circ$  (g) von Methan, Ethan, Methanol und Wasser [74] wurden die Bildungsenthalpien von Carbonaten ermittelt. (siehe Tabellen 3.4 und 3.5)

**Tabelle 3.4:** Gesamte Energie bei  $E_0$  0 K und Enthalpien bei  $H_{298}$  298,15 K (in Hartree) von Carbonaten

Substanz	G3MP2	
	$E_0$	$H_{298}$
Dimethylcarbonat	-343,145669	-343,137771
Methylethylcarbonat	-382,384998	-382,375758
Diethylcarbonat	-421,624318	-421,613726
Methylpropylcarbonat	-421,619040	-421,608378
Methyl-iso-Propylcarbonat	-421,626037	-421,615471
Methylbutylcarbonat	-460,853264	-460,841206
Methyl-tert-Butylcarbonat	-460,864472	-460,852562
Ethylpropylcarbonat	-460,858373	-460,846348
Ethyl-iso-Propylcarbonat	-460,865366	-460,853437
Dipropylcarbonat	-500,092435	-500,078974
Di-iso-Propylcarbonat	-500,106420	-500,093148
Dibutylcarbonat	-578,560891	-578,544627
Di-tert-Butylcarbonat	-578,583042	-578,567041
Methylcyclohexylcarbonat	-538,144856	-538,132597
Ethylencarbonat	-341,955390	-341,949504
Propylencarbonat	-381,198374	-381,191084
Butylencarbonat	-420,432786	-420,424070
Methan <sup>a</sup>	-40,422100	-40,418284
Ethan <sup>b</sup>	-79,651199	-79,646714
Wasser <sup>c</sup>	-76,342404	-76,338629

<sup>a</sup> Experimenteller Wert  $\Delta_f H_m^\circ(\text{g}) = -(74,9 \pm 0,4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [74]

<sup>b</sup> Experimenteller Wert  $\Delta_f H_m^\circ(\text{g}) = -(83,8 \pm 0,3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [74]

<sup>c</sup> Experimenteller Wert  $\Delta_f H_m^\circ(\text{g}) = -(285,830 \pm 0,042) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [74]



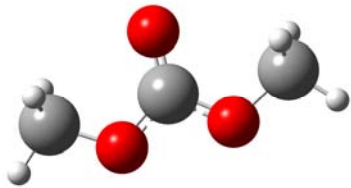
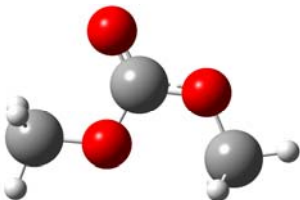
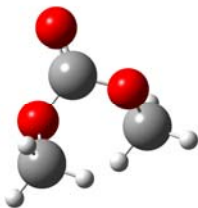
**Tabelle 3.5:** Ergebnisse der Berechnungen von Standardbildungsenthalpien  $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$  von Dialkyl- und Diarylcarbonaten in der Gasphase bei 298,15 K ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Carbonat	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ Atom-g	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ Gl. 3.4	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ Gl. 3.5	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ G3MP2 <sup>a</sup>	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ exp.
Dimethylcarbonat	-569,5	-571,3	-570,4	-570,4	-571,0±0,4
Methylethylcarbonat	-604,0	-605,3	-604,3	-604,5	-
Diethylcarbonat	-638,4	-639,2	-638,3	-638,6	-637,9±0,8
Methylpropylcarbonat	-624,34	-625,2	-624,3	-624,6	-
Methyl- <i>iso</i> -Propylcarbonat	-643,0	-643,8	-642,9	-643,2	-
Methylbutylcarbonat	-645,3	-645,7	-644,7	-645,2	-
Methyl- <i>tert</i> -Butylcarbonat	-675,1	-675,5	-674,5	-675,0	-
Ethylpropylcarbonat	-658,8	-659,2	-658,2	-658,7	-
Ethyl- <i>iso</i> -Propylcarbonat	-677,4	-677,8	-676,8	-677,3	-
Dipropylcarbonat	-679,3	-679,1	-678,1	-678,8	-
Di- <i>iso</i> -Propylcarbonat	-716,5	-716,3	-715,3	-716,0	-
Dibutylcarbonat	-721,2	-720,0	-719,0	-720,1	-
Di- <i>tert</i> -Butylcarbonat	-780,0	-778,8	-777,9	-778,9	-
Ethylencarbonat	-508,4	-509,5	-508,5	-508,8	-510,7±0,9 [75]
Propylencarbonat	-552,3	-552,9	-551,9	-552,4	-553,9±0,8 [75]
Butylencarbonat	-573,7	-573,8	-572,8	-573,4	-576,7±1,2 [75]
Methylcyclohexylcarbonat	-662,9	-661,5	660,5	-221,3	-657,6±4,2
Dicyclohexylcarbonat <sup>b</sup>	-	-	-	-	-763,7±8,0
<i>tert</i> -Butylphenylcarbonat <sup>b</sup>	-	-	-	-	-530,5±2,4
Diphenylcarbonat <sup>b</sup>	-	-	-	-	-297,6±2,5

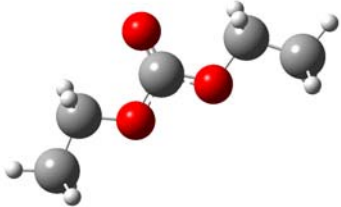
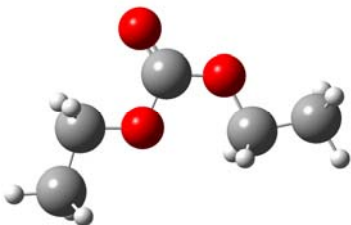
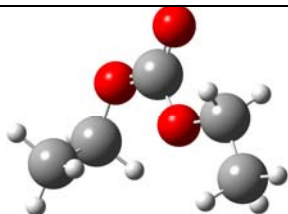
<sup>a</sup> Mittelwert aus den Spalten 2, 3 und 4

<sup>b</sup> Berechnungen waren wegen der begrenzten Rechenkapazitäten nicht möglich.

Es wurden drei mögliche Stereo-Isomere (*cis-cis*, *cis-trans* und *trans-trans*) von Dialkylcarbonaten bezüglich auf die Position der Doppelbindung  $-\text{C}(=\text{O})-$  in der Carbonylgruppe betrachtet (siehe Abb. 3.5) Die Berechnungen zeigten, dass das *cis-cis*-Isomer von Dimethylcarbonat das stabilste ist (Stabilisierungsenergie ist  $12,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (Abb. 3.5). Für die nachfolgenden Berechnungen wurde nur diese Konformation genutzt. Die Zusammenstellung der experimentellen und berechneten Daten ist in der Tabelle 3.5 zu sehen. Die aus den "bond separation" Reaktionen (3.4) und (3.5) berechneten Bildungsenthalpien zeigten perfekte Übereinstimmung mit den vorhandenen experimentellen Daten. Für Dibenzyl- und Diphenylcarbonat wurden ab initio Berechnungen wegen der begrenzten Rechenkapazität nicht beendet. Um die Bildungsenthalpien von langkettigen und großvolumigen Carbonaten abzuschätzen, wurde eine Gruppenbeitragsmethode entwickelt, worauf im nächsten Abschnitt dieses Kapitel eingeht.

		
<i>cis-cis</i>	<i>cis-trans</i>	<i>trans-trans</i>
G3MP2 Enthalpie, Hartree		
-343,137771	-343,133023	nicht stabil
Relative Energie, kJ·mol <sup>-1</sup>		
0,00	12,45	---

---

		
<i>cis-cis</i>	<i>cis-trans</i>	<i>trans-trans</i>
G3MP2 Enthalpie, Hartree		
-421,613726	-421,609262	-421,608411
relative Energie, kJ·mol <sup>-1</sup>		
0,00	11,70	14,00

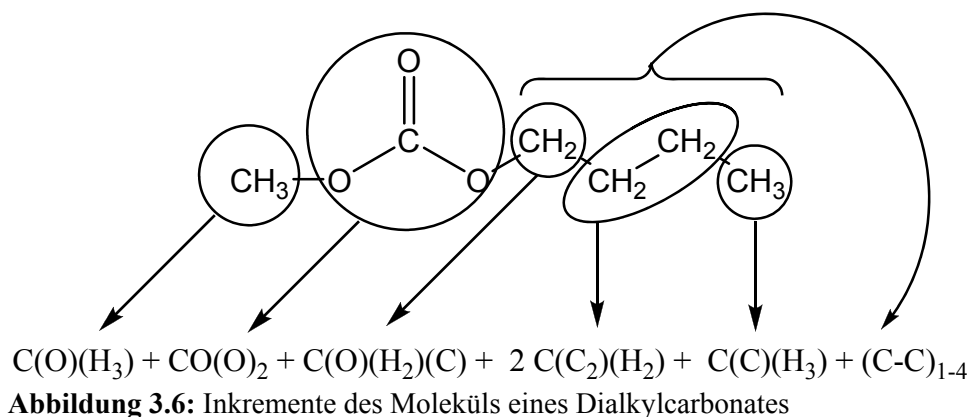
**Abbildung 3.5:** Konformationen und Energien von Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat

### 3.2.5 Additive Berechnungen der thermodynamischen Eigenschaften von Carbonaten

Die Gruppenbeitragsmethode [54-58] wird oft von Wissenschaftlern und Ingenieuren für die quantitative Abschätzung thermodynamischer Eigenschaften verwendet. Die von Benson entwickelte Gruppenbeitragsmethode [76] ist dabei am meisten verbreitet und die umfassendste. Eine Gruppe ist bei Benson als “polyvalentes Atom mit allen seinen “Liganden” (und seine nähere Umgebung)” definiert. Basierend auf dieser Methode und experimentellen Werten aus dieser Arbeit wurden die Inkremente für die Berechnung der Bildungsenthalpien und Verdampfungsenthalpien von Carbonaten entwickelt.

#### 3.2.5.1 Additive Berechnung der Bildungsenthalpie in der Gasphase für organische Carbonate

Die in dieser Arbeit dargestellte Vorgehensweise basiert auf der Entwicklung so genannter “Gruppenbeiträge” [77]. Für die Ermittlung der Bildungsenthalpie wurde zum Beispiel das folgende Molekül in entsprechende Strukturelementen eingeteilt (siehe Abb. 3.6).



Die für Alkane spezifischen Beiträge  $C(C)(H_3)$ ,  $C(C_2)(H_2)$ ,  $C(C_3)(H)$ ,  $C(C_4)$  und die Korrelation für 1-4-C-C-Wechselwirkungen  $(C-C)_{1-4}$  wurden aus der Literatur [56] entnommen (siehe Tabelle 3.6). Diese Parameter wurden fixiert. Mit diesen festgelegten Werten wurden für Carbonate benötigte, spezifische Gruppenbeiträge  $CO(O)_2$ ,  $C(C)(H_2)(O)$ ,  $C-(C)_2(H)(O)$ ,  $C-(C)_3(O)$  berechnet. Für die Berechnung jedes Beitrages wurde eine Matrix zusammengestellt und ein System aus Gleichungen mit Gruppenbeiträgen als Unbekannte gelöst (siehe Tabelle C1). Dafür wurde die Methode der kleinsten Abweichungsquadrate verwendet

**Tabelle 3.6:** Gruppenbeiträge für die Berechnung der Bildungsenthalpie  $\Delta_f H_m^\circ$  und Verdampfungsenthalpie  $\Delta_l^g H_m$  von Dialkylcarbonaten bei  $T = 298,15 \text{ K}$  in  $\text{kJ mol}^{-1}$

Inkrement	$\Delta_f H_m^\circ (\text{g})$	$\Delta_l^g H_m$
$C-(C)(H)_3$	-41,32	5,69
$C-(C)_2(H)_2$	-22,90	4,88
$C-(C)_3(H)$	-11,12	2,61
$(C-C)_{1-4}$	2,34	0,10
$CO(O)_2$	-485,03	26,64
$C(O)(H_3)$	-42,62	5,89
$C(O)(H_2)(C)$	-33,81	2,84
$C(O)(H)(C_2)$	-33,15	-1,08
$C(O)(C_3)$	-23,06	-6,10
$Ph(O)$	93,7	27,91

In der Regel basieren die Gruppenbeitragsmethoden ausschließlich auf den experimentellen Daten [54-58]. Aber inzwischen ist für die Berechnung der Inkremente der Bildungsenthalpie die Verwendung sowohl der experimentell ermittelten Bildungsenthalpien als auch der aus den ab initio Berechnungen erhaltenen Enthalpien legitim geworden. Diese ergänzende kombinierte Möglichkeit hat sich an dieser Stelle bewährt [78–87]. Einerseits reichen die experimentellen Ergebnisse nicht immer aus, um die gewünschte vollständige Parametrisierung durchzuführen (siehe Tabelle 3.3), andererseits zeigte sich die G3MP2 ab initio Methode selbst für die Berechnung der Eigenschaften von organischen Substanzen als geeignet (siehe Tabelle 3.4). Zwecks der Ermittlung von Beiträgen von verschiedenen Gruppen in Alkyl-Substituenten in Alkylcarbonaten wurden 13 Dialkylcarbonate mit Hilfe der G3MP2 Methode berechnet. Es wurde aus den additiven Beiträgen eine Matrix gebildet (siehe Tabelle S2), mit der, die Methode der kleinsten Abweichungsquadrate nutzend, Gruppenbeiträge ermittelt wurden

(siehe Tabelle 3.6). In der Tabelle 3.7 sind die Ergebnisse der Berechnungen der Bildungsenthalpien zusammengestellt und mit denen von ab initio Kalkulationen verglichen. Die Analyse in der Tabelle 3.7 dargestellten Werte hat die Eignung der additiven Methode bewiesen und zeigte eine mittlere Abweichung von  $\pm 1,15 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**Tabelle 3.7:** Die Ergebnisse der Berechnungen nach additiver Methode von Bildungsenthalpien vom Dialkylcarbonat bei 298,15 K (in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Substanz	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$	$\Delta$
	G3MP2	additive	
Dimethylcarbonat	-570,37	-570,27	-0,10
Methylethylcarbonat	-604,52	-602,78	-1,74
Diethylcarbonat	-638,65	-635,29	-3,36
Methylpropylcarbonat	-624,61	-625,68	1,07
Ethylpropylcarbonat	-658,73	-658,19	-0,54
Dipropylcarbonat	-678,81	-681,09	2,28
Methyl- <i>iso</i> -Propylcarbonat	-643,24	-643,44	0,20
Ethyl- <i>iso</i> -Propylcarbonat	-677,34	-675,95	-1,39
Di- <i>iso</i> -Propylcarbonat	-716,03	-716,61	0,58
Dibutylcarbonat	-720,04	-722,21	2,17
Di- <i>tert</i> -Butylcarbonat	-778,88	-779,07	0,19
Methyl- <i>tert</i> -Butylcarbonat	-675,04	-674,67	-0,37
Methylbutylcarbonat	-645,23	-646,24	1,01
	mittlere Abweichung		$\pm 1,15$

**Zusammenfassung** Die Gruppenbeitragsmethode zeigte, dass die erhaltenen experimentellen und die berechneten mit G3MP2-Methode Daten verlässlich sind. Durch das Kombinieren experimenteller und aus den ab initio Berechnungen erhaltener Werte lässt sich die Gruppenbeitragsmethode für die Ermittlung der Bildungsenthalpie von organischen, nicht-zyklischen Dialkylcarbonaten erweitern und ergänzen.

### 3.2.5.2 Erweiterung der Benson Methode für die Berechnung der Verdampfungsenthalpie

In den klassischen Arbeiten von Benson [76] und Cohen [77] wurden die Werte von Gruppenbeiträgen für die Berechnung von Verdampfungsenthalpien bei 298,15 K nicht eingeführt. In der vorliegenden Arbeit wurde die Benson'sche Vorgehensweise für die additive Berechnung der Verdampfungsenthalpien verwendet. Die Gruppenbeiträge wurden wie im Fall der Bildungsenthalpien definiert. Die Ermittlung der Gruppenbeiträge in diesem Fall basiert nur auf den experimentellen Daten (siehe Tabelle 3.8). Um die Beiträge für einige Gruppen, vor allem die Daten für tertiäre und quaternäre Alkylsubstituenten zu bekommen, wurden zusätzliche experimentelle Daten von Eestern für die Auswertung bezogen. Additive Beiträge wurden wie im Fall der Bildungsenthalpien nach der Lösung einer Matrix, die Methode der kleinsten Abweichungsquadrate nutzend, ermittelt (siehe Tabelle C2). Die additiv berechneten Werte sind in der Tabelle 3.9 dargestellt und mit experimentellen Daten verglichen. Die mittlere Abweichung von experimentellen Daten betrug  $\pm 0,98 \text{ kJ mol}^{-1}$ , wobei die maximale Differenz  $2,05 \text{ kJ mol}^{-1}$  (tert-Butylphenylcarbonat) betrug. Bei üblicher experimentellen Fehlerbreite um  $0,3\text{-}0,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ist diese Abweichung akzeptierbar.

**Tabelle 3.8:** Ergebnisse der Berechnung von Bildungsenthalpien für Dialkylcarbonate nach additiver Methode bei 298,15 K (in kJ·mol<sup>-1</sup>)

Substanz	$\Delta_f^g H_m$	$\Delta_f^g H_m$	$\Delta$
	exp.	additive	
Dimethylcarbonat	38,02 [88]	38,42	-0,40
Diethylcarbonat	44,35 [88]	43,70	0,65
Dipropylcarbonat	53,22 [88]	53,46	-0,24
Dibutylcarbonat	62,88 [88]	63,42	-0,54
Methylacetat	32,60 [89]	31,79	0,81
Ethylacetat	35,60 [89]	34,43	1,17
Propylacetat	39,10 [89]	39,31	-0,21
Butylacetat	43,60 [89]	44,29	-0,69
iso-Propylacetat	37,20 [90]	36,20	1,00
iso-Propyl-iso-Butanoat	43,00 [91]	44,50	-1,50
sec-Butylacetat	41,70 [92]	41,18	0,52
tert-Butylacetat	38,00 [90]	36,87	1,13
tert-Amylacetat	40,30 [91]	41,95	-1,65
tert-Amylpropionat	45,30 [91]	46,83	-1,53
Phenylacetat	54,80 [93]	53,81	0,99
tert-Butylphenylcarbonat	67,57	65,52	2,05
Diphenylcarbonat	80,93	82,46	-1,53
	mittlere Abweichung		±0,98

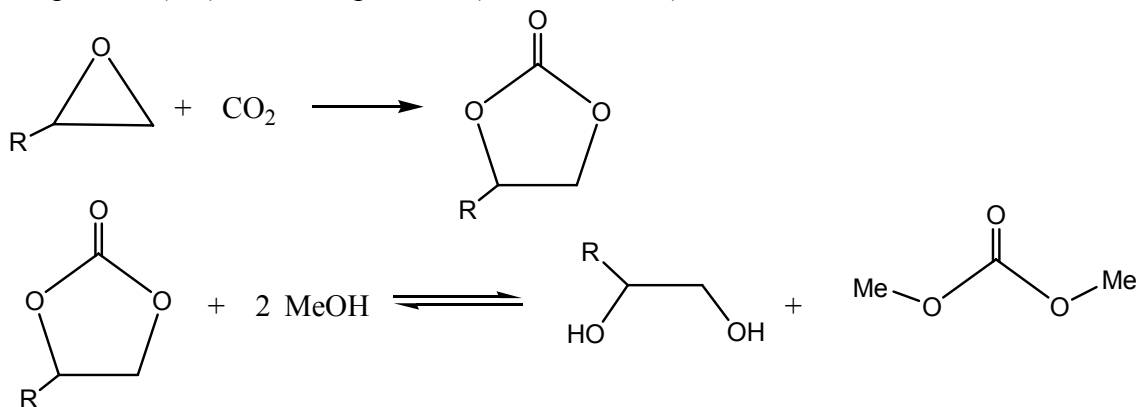
Um die experimentellen Daten für die Berechnung von Gruppenbeiträgen mit Hilfe einer Matrix nutzen zu können, sollten diese Werte verlässlich sein. Das beste Kriterium dafür ist die innere Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentellen Daten. Thermodynamische Eigenschaften chemischer Stoffe befinden sich im engen Zusammenhang mit deren Strukturen. Sollten einige Werte der entsprechenden Abhängigkeit nicht folgen, ist das ein Grund, diese Werte nicht für die Parametrisierung zu nutzen. Andererseits erlaubt die Gruppenbeitragsmethode selbst nach dem oben genannten Prinzip die Zuverlässigkeit der Daten zu testen. In diesem Kapitel wurde die Validierung der experimentellen und berechneten Ergebnissen, die in der Matrix genutzt wurden, durchgeführt. Dafür wurde zum einen die Zusammenstellung der Verdampfungsenthalpien von Dialkylcarbonaten und die von Alkylacetaten vorgenommen. Zum Zweiten wurden die nach Gl. (3.1) bzw. (3.2) berechneten Bildungsenthalpien in der Gasphase mit den Ergebnissen von G3MP2-Berechnungen verglichen. Zum dritten wurde mit Hilfe der Schmelzenthalpien die innere Konsistenz zwischen den Verdampfungs- und Sublimationsenthalpien überprüft.



## 4 Experimentelle und theoretische Untersuchungen des chemischen Gleichgewichtes an den Reaktionssystemen der Synthese von Dialkylcarbonaten

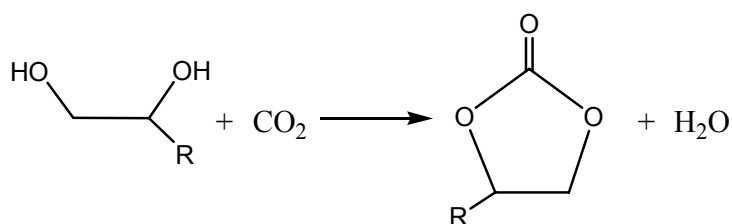
### 4.1 Einführung

Die katalytische Umwandlung von Kohlenstoffdioxid in oft verwendete organische Stoffe ist ein attraktiver Prozess und zog im letzten Jahrzehnt wissenschaftliches Interesse auf sich sowohl als ökonomische als auch als naturfreundliche Rohstoffquelle.  $\text{CO}_2$  tritt als  $\text{C}_1$ -Baustein in der organische Synthese auf. Eine der viel versprechenden Entwicklungen ist die Kopplungsreaktion von  $\text{CO}_2$  mit Epoxiden. Dabei entstehen im ersten Schritt zyklische Fünfringalkylencarbonate (Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Butylencarbonat [94] (siehe Abb. 4.1). Im zweiten Schritt treten die Alkylencarbonate in Form einer Umesterung mit Alkoholen in Wechselwirkung, wobei Dialkylcarbonate und entsprechende Glykole als Reaktionsprodukte entstehen. Sowohl Alkylencarbonate als auch aliphatische Dialkylcarbonate (Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dipropylcarbonat, Dibutylcarbonat etc.) spielen auf dem Chemikalienmarkt eine immer größere Rolle und finden eine immer breitere Anwendung in der chemischen Industrie als Lösungsmittel und Reagenzien und in der Arzneimittel- und Polymerindustrie. Die Verwendung von Dialkylcarbonaten als Zusatz für Treibstoffe wird mit 30 Mt pro Jahr geschätzt [95]. DMC wird als Methylierungs- und Carbonylierungsgagens und als Präcursor für die Synthese von Polycarbonatharzen verwendet. Wegen seiner geringen Toxizität wurde DMC zu einem guten Ersatz für Phosgen [96]. Der industrielle Prozess der Synthese von DMC aus Propylencarbonat (PC) läuft nach der Umesterungsreaktion mit Methanol bei zusätzlicher Bildung von 1,2-Propandiol (PD) als Nebenprodukt. (Siehe Abb. 4.1).



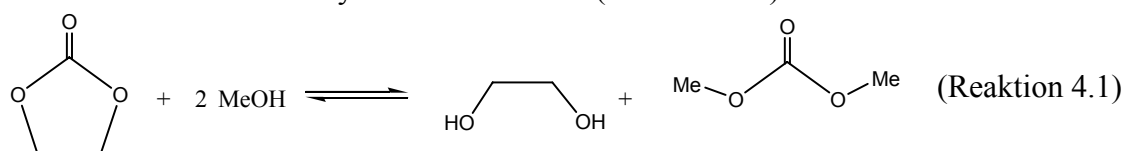
**Abbildung 4.1:** Synthese von zyklischen Carbonaten und deren Umesterung zu Dimethylcarbonat

Laut den neuesten Studien kann das als Nebenprodukt entstehende PD (siehe Abb. 4.1) wieder für die Herstellung von PC verwendet werden. Das PD reagiert in Anwesenheit von Zinkacetat als Katalysator mit  $\text{CO}_2$  zu einem zyklischen Carbonat. (siehe Abb. 4.2.) [97].

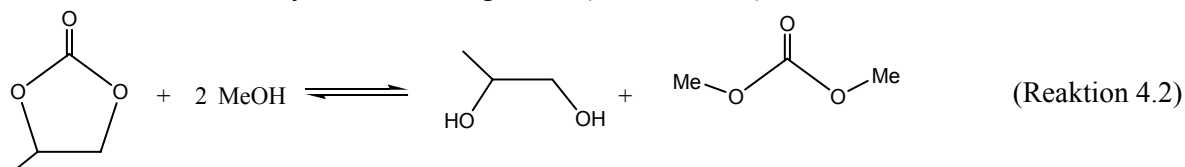


**Abbildung 4.2** Synthese der zyklischen Carbonate aus  $\text{CO}_2$  und 1,2-Alkanediol mit Zinkacetat als Katalysator

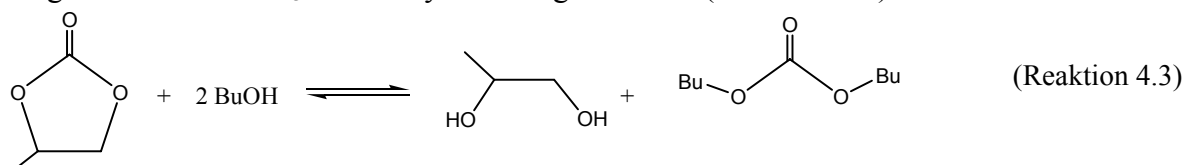
Die Umesterung der Alkylencarbonate mit Alkoholen in Dialkylcarbonate und entsprechende Glycole ist reversibel. Das heißt, dass sich die Optimierung der Reaktionsbedingungen unter thermodynamischer Kontrolle befindet. Die meisten in der Literatur dargestellten Studien sind auf die Katalyse der Reaktionen fixiert und nur in einigen Arbeiten wurde die Thermodynamik der Umesterung untersucht [98,99]. Knifton und Duranleau [98] haben Katalyse und Reaktionsgleichgewicht im System Ethylencarbonat und Methanol untersucht. Als Katalysatoren wurde ein Ionenaustauscherharz mit Amino- und Ammoniumgruppen und homogene Zirkonium-, Palladium- und Zinnkatalysatoren verwendet (Reaktion 4.1)



Zhang *et al.* [99] haben Gleichgewichtsstudien an der Umesterungsreaktion Propylencarbonat und Methanol in Anwesenheit von  $\text{CH}_3\text{ONa}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , and  $\text{CH}_3\text{COONa}$  als Katalysatoren durchgeführt (Reaktion 4.2).



Als Fortsetzung dieser thermodynamischen Studien wurde in der vorliegenden Arbeit die Untersuchung am chemischen Gleichgewicht der Umesterungsreaktion von Propylencarbonat mit Butanol in 1,2-Propandiol und Dibutylcarbonat als Produkte in Gegenwart von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als Katalysator vorgenommen (Reaktion 4.3).



Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik wurde aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante in der flüssigen Phase die Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H_m^\circ(\text{liq})$  berechnet. Die auf diese Weise ermittelte Enthalpie zeigte gute Übereinstimmung mit der, aus der Differenz der Bildungsenthalpien der Reaktionsteilnehmer berechnete Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H_m^0(\text{liq})$  (zweiter Hauptsatz der Thermodynamik). Für diesen Zweck wurde eine Serie von Verbrennungsexperimenten durchgeführt, wobei die Bildungsenthalpien  $\Delta_f H_m^0(\text{liq})$  von 1,2-Propandiol und Propylencarbonat im flüssigen Zustand ermittelt wurden. Weitere Information über das in



dieser Arbeit untersuchte System wurde aus *ab initio* Berechnungen für die Bildungsenthalpien der Reaktionsteilnehmer (Carbonate, Diol und Alkohole) erhalten. Die Möglichkeit der Vorhersage der Gleichgewichtszusammensetzung der Reaktionsmischung und Gleichgewichtskonstanten wurde mittels G3MP2-Methode von Programmpaket Gaussian-03 untersucht.

## 4.2 Durchführung der Gleichgewichtuntersuchungen

Die Untersuchung des Gleichgewichtes der Umwandlung von Propylencarbonat mit 1-Butanol in 1,2-Propandiol und Dibutylcarbonat nach der Reaktion (4.3) wurde im Temperaturbereich von 303 K bis 373 K vorgenommen. Die Ausgangsstoffe (Propylencarbonat und 1-Butanol) wurde mit einem Überschuss von 1-Butanol (In jedem Experiment betrug das molare Ausgangsverhältnis der Komponenten 80/20) in einen Glaskolben mit einem Magnetrührer eingewogen. Danach wurde  $K_2CO_3$  als heterogener Katalysator zugegeben. Die Menge des Katalysator betrug ungefähr 20% vom Gewicht der Mischung. Der Kolben wurde in einem Ölbad mit der Genauigkeit 0,1 K thermostatisiert. Die Erwärmung wurde durch eine Heizplatte mit dem Magnetrührer realisiert. Nach einer bestimmten Zeit wurde der Rührer ausgeschaltet und nach dem Abkühlen erfolgte die Probenentnahme für die Analyse mittels einer Pipette. Die Probe wurde mit Acetonitril verdünnt und die Zusammensetzung der Reaktionsmischung chromatographisch ermittelt. Die Gleichgewichtskonstante in flüssiger Phase  $K_x$  in der Reaktion 4.3 wurde als Verhältnis der Molenbrüche  $x_i$  der Reaktionsteilnehmer berechnet:

$$K_x = \frac{x_{PG} \cdot x_{DBC}}{x_{BuOH}^2 \cdot x_{PC}} \quad (4.1)$$

Die Molenbrüche  $x_i$  der flüssiger Phase im Gleichgewichtszustand sind in der Tabelle D1 zusammengefasst. Die wahre thermodynamische Gleichgewichtskonstante  $K_a$  der Reaktion 4.3 lässt sich nach folgender Gleichung (4.2) beschreiben:

$$K_a = \frac{\gamma_{PG} \cdot \gamma_{DBC}}{\gamma_{BuOH}^2 \cdot \gamma_{PC}} \cdot \frac{x_{PG} \cdot x_{DBC}}{x_{BuOH}^2 \cdot x_{PC}} = K_\gamma \cdot \frac{x_{PG} \cdot x_{DBC}}{x_{BuOH}^2 \cdot x_{PC}} \quad (4.2)$$

wobei die Werte  $\gamma_i$  und dementsprechend das Verhältnis  $K_\gamma$  mit Hilfe der COSMO-RS-Methode [47] berechnet wurden. Die COSMO-RS-Berechnungen wurden in der Universität Erlangen-Nürnberg von Dr. I. Smirnova durchgeführt.

Eine der Reaktion (R. 4.1) ähnliche Reaktion ist auch aus der Literatur bekannt. Die experimentelle Untersuchung der Synthese von Dimethylcarbonat aus Ethylencarbonat und Methanol mit basischen Katalysatoren [98] wurde in den meisten Studien im Gleichgewichtszustand durchgeführt. Die in der Literatur [98] vorhandenen Daten der Zusammensetzung der Reaktionsmischung im Gleichgewicht wurden nach den oben angegeben Gl. (4.1) und (4.2) ausgewertet und somit die Gleichgewichtskonstante in flüssiger Phase ermittelt(siehe Tabelle D2).

## 4.3 Messergebnisse

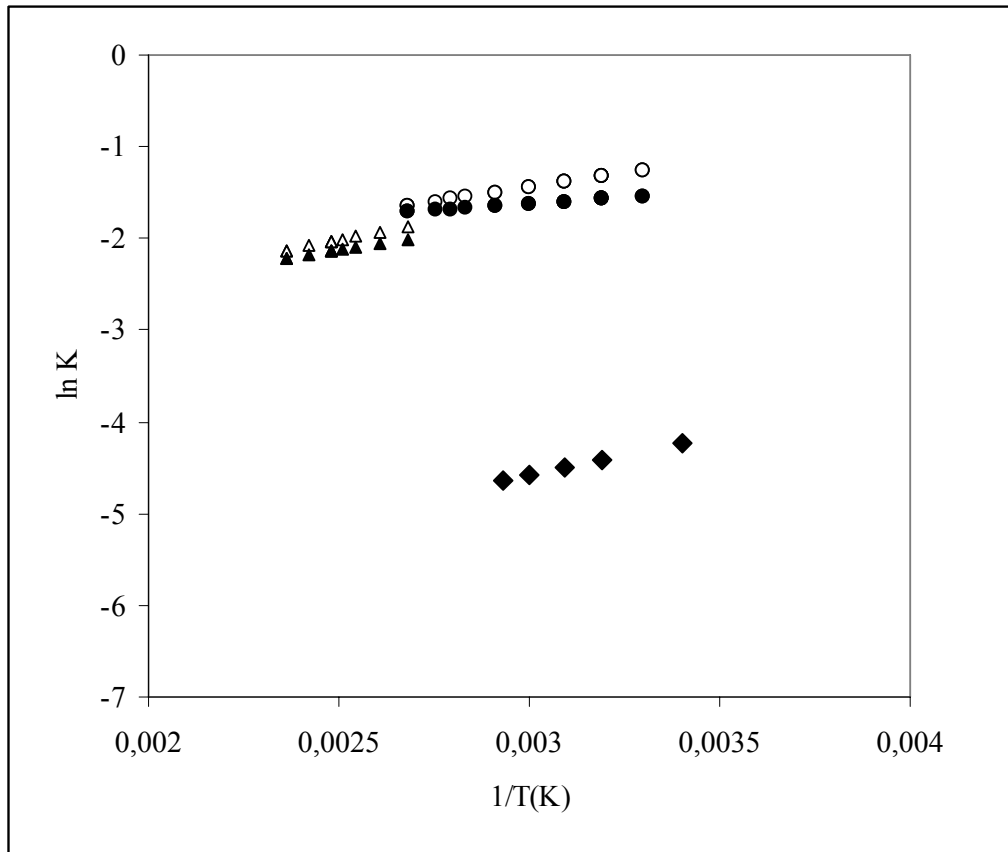
### 4.3.1 Gleichgewichtskonstante und Reaktionsenthalpie im System Propylencarbonat und Butanol

Die experimentellen Ergebnisse der Messungen der Gleichgewichtskonstante von Reaktion Gl. (4.3) sind in der Tabelle D1 dargestellt. Das experimentell ermittelte Verhältnis  $K_x$  zeigte eine nur sehr schwache Temperaturabhängigkeit (siehe Abb. 4.3). Das bedeutet für die Praxis, dass diese Reaktion bei möglichst niedrigen Temperaturen mit

einem aktiven Katalysator durchgeführt werden könnte. Die mit Hilfe der  $\gamma_i$ -Werte (COSMO-RS-Methode) berechneten Gleichgewichtskonstanten  $K_a$  für die Reaktionen (4.1) und (4.3) sind ebenfalls in den Tabellen D1 und D2 wiedergegeben. Die Analyse der Aktivitätskoeffizienten von allen in den Reaktionen nach Gl. (4.1) und (4.3) beteiligten Substanzen zeigte, dass sich die Reaktionsmischung nicht ideal verhält.

Unter Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  für die Reaktionen nach Gl. (4.1) und (4.3) wurden in die Abb. (4.3) dargestellten Ergebnisse erhalten.

In den Arbeiten [100,101] wurde gezeigt, dass die Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H_m^\circ(lig)$  nur aus der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses  $K_x$  bei starkem Überschuss des Alkohols ( $x_{\text{Alkohol}} > 0,5$ ) berechnet werden kann ohne die wahre thermodynamische Konstante  $K_a$  zu kalkulieren. Dieselbe Annahme wurde auch für die Umesterungsreaktionen (4.1) und (4.3) gemacht. In der Abb. 4.4 sieht man, dass die Anstiege  $\ln K_x = a + b \cdot (1/T/K)^{-1}$  und  $\ln K_a = a + b \cdot (T/K)^{-1}$  für die Reaktion (4.1) und (4.3) fast parallel sind. In dieser Arbeit wurde die Reaktionsenthalpie für Reaktionen (4.1) und (4.3) aus der Temperaturabhängigkeit der wahren thermodynamischen Konstante  $K_a$ . Die Reaktionsenthalpie für die Reaktion (4.2) wurde aus der Temperaturabhängigkeit  $1/T - \ln(K_x)$  berechnet.



**Abbildung 4.3:** Diagramme  $\ln(K_x) - 1/T$  und  $\ln(K_a) - 1/T$  für Reaktionen:

- $\Delta$  -  $K_x$  (Gl. (Reaktion 4.1))
- $\blacktriangle$  -  $K_a$  (Gl. (Reaktion 4.1))
- $\blacklozenge$  -  $K_x$  (Gl. (Reaktion 4.2))
- $\circ$  -  $K_x$  (Gl. (Reaktion 4.3))
- $\bullet$  -  $K_a$  (Gl. (Reaktion 4.3))

Für die experimentellen Größen  $\ln(K_a)$  wurden nach der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate für beide Reaktionen lineare Abhängigkeiten angenommen:

$$\ln(K_a) = a + b \cdot \frac{1}{T} \quad (4.3)$$

Der Anstieg dieser Geraden zeigt die Standardenthalpie  $\Delta_r H_m^\circ$  dieser Reaktion bei der mittleren Temperatur des Messbereiches. Die Daten sind in der Tabelle 4.1 aufgelistet.

**Tabelle 4.1:** Zusammenstellung der thermodynamischen Größen  $\Delta_r H_m^\circ$  der Reaktionen von (4.1) bis (4.3) in der flüssigen Phase;  $\ln K_a = a + b \cdot (1/T/K)^{-1}$

Reaktion	$\langle T \rangle^a$ K	$a$	$b$	$\Delta_r H_m^\circ$ (Gl. 4.3) kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_r S_m^\circ$ J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$\Delta_r H_m^\circ$ (Hess) <sup>c</sup> kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_r H_m^\circ$ (liq) (G3MP2) <sup>d</sup> kJ·mol <sup>-1</sup>
(4.1)	398	-3,6	589,0	-4,9±7,8	-29,4±19,5	-11,9±1,4	-7,8
(4.2)	317	-7,1	833,6	-6,9±0,1 [6] <sup>b</sup>	-58,5±0,5	-11,7±1,9	-13,9
(4.3)	338	-2,4	258,0	-2,2±3,0	-20,2±9,1	-10,5±2,9	-11,8

<sup>a</sup> Mittlere Temperatur des Messbereiches bei der Gleichgewichtsuntersuchung <sup>b</sup> Ermittelt aus der Temperaturabhängigkeit  $K_x$ . <sup>c</sup> Berechnet nach dem Satz von Hess aus den Werten der kalorimetrisch ermittelten Bildungsenthalpien  $\Delta_f H_{liq}^\circ$  bei  $T = 298,15$  K <sup>d</sup> Berechnet direkt aus den Bildungsenthalpien (ab initio-Methode) der Reaktionsteilnehmer

Die Umesterungsreaktionen von Alkylencarbonaten wurden im Temperaturbereich von 293 K bis 423 K untersucht und die Standardreaktionsenthalpie aus dem Anstieg der linearen Abhängigkeit  $\ln(K_a)$  von  $1/T$  berechnet (siehe Tabellen 4.1, D1 und D2). Die Gültigkeit der aus den Gleichgewichtsuntersuchungen ermittelten Werten wurde durch den Vergleich dieser Daten mit den aus den Bildungsenthalpien der Reaktionsteilnehmer berechneten Reaktionsenthalpien nach dem Satz von Hess überprüft. Die Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H_m^\circ$  (Hess) für die Synthesereaktion von Dialkylcarbonaten in flüssiger Phase, z.B. für die Reaktion nach Gl. (4.1), wurde nach der Gl. 4.4. ermittelt. Somit ergibt sich folgender Wert:

$$\Delta_r H_m^\circ(liq, Hess) = \Delta_f H_{ED}^\circ(liq) + \Delta_f H_{DMC}^\circ(liq) - 2 \cdot \Delta_f H_{MeOH}^\circ(liq) - \Delta_f H_{EC}^\circ(liq) \quad (4.4)$$

$$\Delta_r H_m^\circ(liq, Hess) = -(11,9 \pm 1,4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Die für die Berechnung der Reaktionsenthalpien nach dem Satz von Hess benötigten Werte sind in der Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die Sättigungsdampfdrücke und Verdampfungsenthalpien von Dialkylcarbonaten wurden in dieser Arbeit (siehe Abschnitt 3.2.1) gemessen. Experimentelle Werte für die Bildungsenthalpien  $\Delta_f H_m^\circ(liq)$  von Methanol, 1-Butanol, Ethylencarbonat, Propylencarbonate und Ethandiol wurden aus der Literatur entnommen (siehe Tabelle 4.2).  $\Delta_f H_m^\circ(liq)$  von Dibutylcarbonat wurde im Kapitel 2 als Differenz zwischen der Bildungsenthalpie im Gaszustand (aus den ab initio Rechnungen) und der Verdampfungsenthalpie ermittelt. Die Standardbildungsenthalpie von (±)-1,2-Propanediol wurde im Abschnitt 4.3.2 bestimmt (siehe Tabelle 4.2).

**Tabelle 4.2:** Thermochemische Daten der Reaktionsteilnehmer bei  $T = 298,15 \text{ K}$  ( $p^\circ = 0,1 \text{ MPa}$ )

Substanz	$P_0$	$\Delta_f H_m^\circ (\text{liq})$	$\Delta_f^\circ H_m$	$\Delta_f H_m^\circ (\text{g})$
	Pa	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Dimethylcarbonat	7483,4	$-608,7 \pm 0,4$	$38,0 \pm 0,2$	$-570,7 \pm 0,4$
Dibutylcarbonat	23,7	$-720,0 \pm 2,2$	$62,9 \pm 0,4$	$-657,1 \pm 2,3$
Ethylencarbonat	$4,2^{102}$	$-573,5 \pm 0,6^{102}$	$62,8 \pm 0,1^{102}$	$-510,7 \pm 0,6$
Propylencarbonat	$8,0^{102}$	$-614,1 \pm 0,8^{102}$	$60,2 \pm 0,1^{102}$	$-553,9 \pm 0,8$
Methanol	$16938^{106}$	$-239,1 \pm 0,100^{104}$	$37,6 \pm 0,1^{104}$	$-201,5 \pm 0,3$
1-Butanol	$819,4^{103}$	$-1017,3 \pm 0,4^{104}$	$52,3 \pm 0,1^{104}$	$-275,0 \pm 0,4$
1,2-Ethandiol	$11,6^{105}$	$-454,9 \pm 1,2$	$66,0 \pm 0,2^{105}$	$-388,9 \pm 1,2$
1,2-Propanediol	17,4	$-495,9 \pm 1,6$	$67,1 \pm 0,4$	$-428,8 \pm 1,6$

Aus der Tabelle 4.1 sieht man, dass die nach zwei verschiedenen Methoden berechneten Reaktionsenthalpien eine mässige Übereinstimmung zeigen. Die großen Fehler sind durch die Ungenauigkeit bei der Gleichgewichtsuntersuchung (GC-Analyse, Deaktivierung des Katalysators, lange Untersuchungszeit und Einteerung der Reaktionsmasse bei hohen Temperaturen) zu erklären. Auch die berechneten mit Hilfe der COSMO-RS-Methode  $\gamma_i$ -Werte können eventuell falsche  $K_\gamma$  liefern. Die Reaktionsenthalpien für die Reaktionen (4.1) und (4.3) bei mittlerer Temperatur des Untersuchungsbereiches wurden aus der Temperaturabhängigkeit  $K_a$  berechnet. Die Standardreaktionsenthalpien bei 298,15 K wurden ermittelt, ohne Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie zu berücksichtigen[107].

#### 4.3.2 Verbrennungsenergie und Bildungsenthalpie von ( $\pm$ )-1,2-Propandiol

Für die Berechnung der Reaktionsenthalpien nach dem Hess'schen Satz (siehe Abschnitt 2.4) benötigt man  $\Delta_f H_m^\circ (\text{liq})$  von 1,2-Propandiol und 1,2-Ethandiol. Die in der Literatur vorhandene Daten stehen im Widerspruch zueinander (siehe Tabelle 4.3). Deswegen wurden in dieser Arbeit eigene Messungen vorgenommen.

Die Probe von ( $\pm$ )-1,2-Propandiol (erhalten von Fluka, Reinheit 99,5%) wurde zusätzlich durch Destillation im Vakuum gereinigt. Es wurden keine Unreinheiten (oberhalb von 0,02 Gewichtsprozenten) in der Probe für die Verbrennungskalorimetrie und die Sättigungsdampfdruckmessungen nachgewiesen. Der Wassergehalt in 1,2-Propanediol wurde mit Hilfe Karl-Fischer-Titrationsmethode festgestellt und betrug 229,5 ppm. Bei der Durchführung der kalorimetrischen Experimente wurde eine entsprechende Korrektur für den Wassergehalt der Probe berücksichtigt.

Zur Durchführung der kalorimetrischen Untersuchungen an 1,2-Propandiol wurde ein kommerzielles Kalorimeter mit statischer Bombe Parr-6200 verwendet. Die Methode ist im Kapitel 2.2 beschrieben. Für flüssiges 1,2-Propandiol wurde als Behälter eine Polyethylenampulle (Hergestellt bei NeoLab, Heidelberg, Deutschland) mit einem Volumen von  $1 \text{ cm}^3$  genommen. Das energetische Äquivalent  $\varepsilon_{\text{calor}}$  vom Kalorimeter wurde aus Standardmessungen der Verbrennungsenergie der Referenzsubstanz Benzoesäure (SRM 39i, NIST) festgestellt. Aus 9 Experimenten wurde der Wert  $\varepsilon_{\text{calor}}$  mit  $(10086,8 \pm 1,1) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  ermittelt. Physikochemische Eigenschaften von 1,2-Propandiol sind in der Tabelle B5 dargestellt.

Die Ergebnisse der Verbrennungskalorimetrie von ( $\pm$ )-1,2-Propandiol sind in der Tabelle B4 dargestellt. Der Wert für die spezifische Verbrennungsenergie betrug

$\Delta_c u^\circ = -(23989,6 \pm 9,3) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ . Aus diesem Wert wurde der Standardverbrennungsenthalpie  $\Delta_c H_m^\circ = -(1828,0 \pm 1,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  und molare Standardsbildungsenthalpie im flüssigen Zustand  $\Delta_f H_m^\circ(\text{liq}) = -(495,9 \pm 1,6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  bestimmt, basierend auf der Reaktion 4.4:



$\Delta_f H_m^\circ(\text{liq})$  von 1,2-Propandiol wurde nach dem Satz von Hess laut der Gl. (4.5) berechnet:

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{liq}, \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2) = 3 \cdot \Delta_f H_m^\circ(\text{gas}, \text{CO}_2) + 4 \cdot \Delta_f H_m^\circ(\text{liq}, \text{H}_2\text{O}) + \Delta_c H_m^\circ \quad (4.5)$$

Die molaren Bildungsenthalpien für  $\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$  und  $\text{CO}_2(\text{gas})$  wurden aus den Literatur (CODATA) [25] genommen. Der gesamte Fehler wurde nach der von Olofsson [26] dargestellten Methode bestimmt.

Die Bildungsenthalpie von ( $\pm$ )-1,2-Propandiol wurde auch früher mit der Verbrennungskalorimetrie [108-110] gemessen, aber die Streubreite der in der Literatur verfügbaren Daten von  $15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  wurde zum Grund, die Messungen zu wiederholen (siehe Tabelle 4.4). Moureu and Dode [108] ermittelten eine Bildungsenthalpie  $\Delta_f H_m^\circ(\text{liq}) = -(500,3 \pm 1,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; in guter Übereinstimmung mit der Arbeit [108] befindet sich der Wert von Knauth und Sabbah [109]  $\Delta_f H_m^\circ(\text{liq}) = -(501,0 \pm 4,1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die größte Differenz weist der Wert von Gardner and Hussain [110]  $\Delta_f H_m^\circ(\text{liq}) = -(486,0 \pm 3,0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  auf.

In der vorliegenden Arbeit wurde experimenteller Wert für die Bildungsenthalpie von ( $\pm$ )-1,2-Propandiol  $\Delta_f H_m^\circ(\text{liq}) = -(495,9 \pm 1,6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  gemessen, welcher dem Mittelwert von allen vorhandenen Literaturdaten trifft. Da dieser neue Wert keinen von den Literaturwerten bestätigt und nicht hilft, die existierenden Widersprüche zu klären, braucht man die weitere Validierung mit Hilfe ab initio Rechnungen (siehe Abschnitt 4.5.2).

**Tabelle 4.3:** Bildungsenthalpien von 1,2-Propandiol und 1,2-Ethandiol im Vergleich mit Literaturdaten

1,2-Propandiol		1,2-Ethandiol	
$\Delta_f H_m^\circ(\text{liq})$ , $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ref.	$\Delta_f H_m^\circ(\text{liq})$ , $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ref.
-500,3 $\pm$ 1,8	[108]	-453,1 $\pm$ 1,2	[108]
-501,0 $\pm$ 4,1	[109]	-454,9 $\pm$ 0,3	[111]
-486,0 $\pm$ 3,0	[110]	-455,9	[112]
		-455,6 $\pm$ 0,8	[110]
		-460,0 $\pm$ 2,8	[109]
-495,8 $\pm$ 3,0	Mittelwert aus [108], [109], [110]	-454,9 $\pm$ 1,2	Mittelwert aus [108], [109], [110], [112], [113]
-495,9 $\pm$ 1,6	diese Arbeit	-453,3 $\pm$ 1,0	diese Arbeit

### 4.3.3 Sättigungsdampfdruck- und Verdampfungsenthalpiemessungen

In dieser Arbeit werden die Sättigungsdampfdrücke für die Berechnung der Gleichgewichtskonstante  $K_a$  nach der Gl. (4.6) und  $\Delta_f H_{liq}^0$  nach Gl.(2.16) benötigt.

Der Sättigungsdampfdruck wurde mit der Überführungsmethode vermessen. Die Methode ist vollständig im Kapitel 2.1 beschrieben.

Der experimentell bestimmte Sättigungsdampfdruck von 1,2-Propandiole (ausgewertet mit der Gl. 2.7) und die nach den Gl. (2.7) und (2.8) berechneten Verdampfungsenthalpien sind in der Tabelle A2 dargestellt.

Der Sättigungsdampfdruck von ( $\pm$ )-1,2-Propandiol (siehe Tabelle 4.4) wurde auch früher schon gemessen [105, 113-120], aber es wurde keine Verdampfungsenthalpie aus diesen Daten berechnet, außer der Arbeit von Steele *et al* [118]. Nach den Gl. (2.7) und (2.8) wurden die Werte der Verdampfungsenthalpie ermittelt, in der Tabelle 4.4 zusammengefasst und mit unseren Daten verglichen.

**Tabelle 4.4:** Zusammenstellung der Verdampfungsenthalpiewerte  $\Delta_l^g H_m(298,15 \text{ K})$  von 1,2-Propandiolen

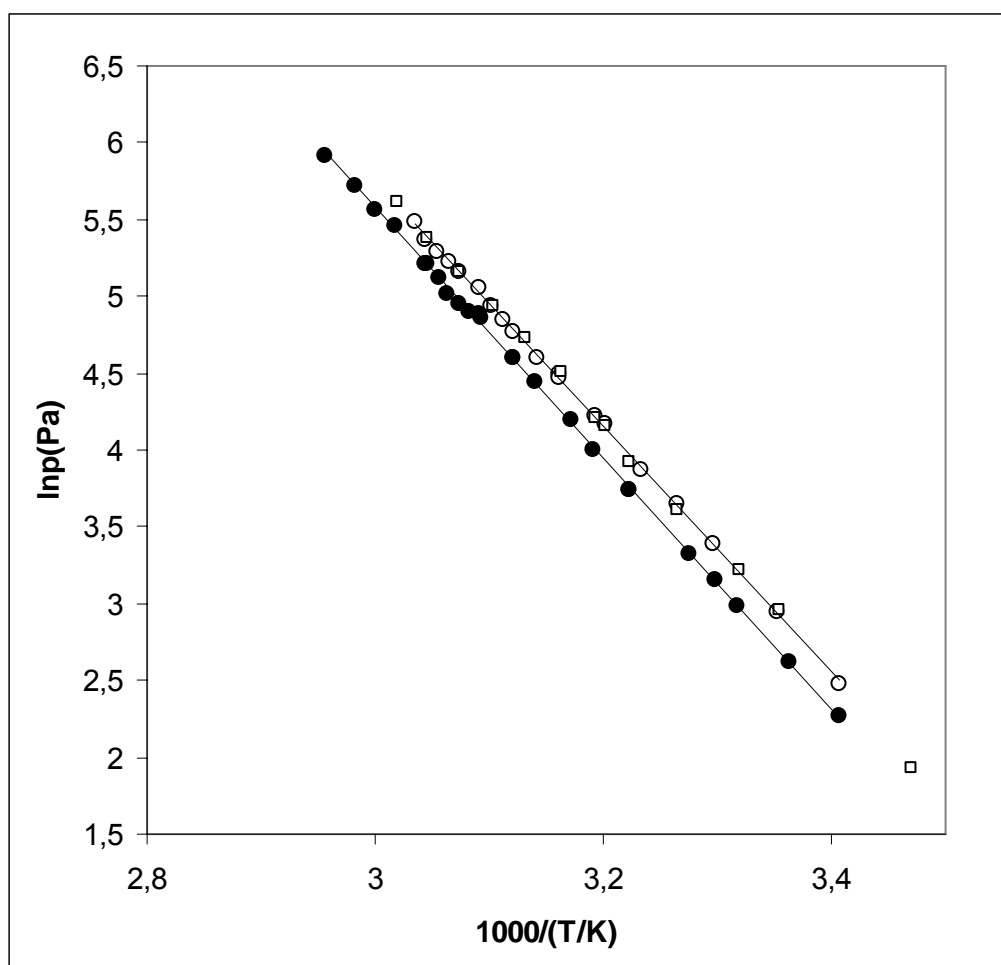
	Methode <sup>a</sup>	Temperatur-bereich	$\Delta_l^g H_m(298 \text{ K})^b$	Ref.
		K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
(±)-1,2-Propandiol	E	353-403	$64,4\pm 2,0^c$	99,103
	E	359-461	64,7	104
		318-461	62,1	105
	C	298,15	$71,2\pm 0,1^c$	106
	E	348-453	$63,6\pm 0,3$	107
	E	365,3-496,0	$64,0\pm 0,3$	108
	E	358,6-459,6	$57,1\pm 0,2$	109
	TG	366-396	62,2	110
	T	283,5-331,3	$68,3\pm 0,5^d$	101
	T	293,5-329,5	$67,1\pm 0,4$	diese Arbeit
S-(+)-1,2-Propandiol	T	293,5-338,4	$68,7\pm 0,3$	diese Arbeit

<sup>a</sup> Methoden: E = Ebulliometrie; T = Überführungsmethode; TG = Thermogravimetrie; C = Kalorimetrie. <sup>b</sup> Die in der Literatur vorhandenen Daten wurden mit Hilfe der Gleichungen (2.7) und (2.8) zwecks der Ermittlung der Verdampfungsenthalpie nach derselben Methode wie in der Tabelle S4 berechnet. <sup>c</sup> Die Werte sind aus der Originalquelle zitiert. <sup>d</sup> Die primär experimentellen Daten aus [105] wurden in dieser Arbeit umgerechnet.

Meistens wurden (p-T)-Daten mit Hilfe der Ebulliometrie in der Nähe des Siedepunktes gemessen. Aus der Tabelle 4.4 sieht man, dass die Verdampfungsenthalpien von 1,2-Propanediol bei 298,15 K  $\Delta_l^g H_m$  berechnet nach den Gl. (2.7) und (2.8) auf dem Niveau von  $64 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  liegen. Direkte kalorimetrische Messungen von Knauth and Sabbah [116] lieferten den Wert  $\Delta_l^g H_m(298,15 \text{ K}) = 71,2\pm 0,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , der sich wesentlich von ebulliometrischen Daten unterscheidet. Knauth und Sabbah haben die Verdampfungsenthalpie von 1,2-Propandiol mit Hilfe eines Tian-Calvet-Kalorimeters mit der Knudsen-Effusionszelle gemessen [116]. Kommerziell erhaltenes ( $\pm$ )-1,2-Propandiol (99+%, Gold Label, Aldrich) wurde ohne zusätzliche Reinigung verwendet. Vermutlich ist

der Unterschied zwischen [116] und anderen Literaturdaten durch Wasserspuren (1,2-Propandiol ist sehr hygroscopisch) erklärbar. Im Vergleich mit den anderen Methoden hat die Überführungsmethode zwei wesentliche Vorteile. Der erste ist, dass während der Vorbereitungsexperimente die Wasserspuren mit dem trockenen Stickstoffstrom entfernt werden. Die reproduzierbaren Ergebnisse des Dampfdruckes bei einer konstanten Temperatur beweisen, dass keine Feuchtigkeit mehr in der Probe vorhanden war. Zweitens, die Methode lässt Experimente in der Nähe von 298,15 K zu, so dass Extrapolationsfehler von mittleren Temperatur des Messbereiches auf die Standardtemperatur gering sind. Die molare Verdampfungsenthalpie von ( $\pm$ )-1,2-Propandiol  $\Delta_{\text{f}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(298,15 \text{ K}) = 67,1 \pm 0,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  wurde in dieser Arbeit rund um 298,15 K (siehe Tabellen A2 und 4.5) gemessen. Außerdem befinden sich die Ergebnisse in Übereinstimmung mit den (p-T)-Daten aus der früheren Arbeit [105], die auch mit Hilfe der Überführungsmethode gemessen wurden (siehe Tabellen A2 und 4.5).

Nach dem Erhalten der (p-T)-Daten und der Verdampfungsenthalpie von der Racematmischung ( $\pm$ )-1,2-Propandiol war es auch interessant, diese physiko-chemischen Eigenschaften für die chirale Form S-(+)-1,2-Propandiol zu vermessen. Es ist bekannt, dass thermodynamische Daten von optisch aktiven Molekülen sehr begrenzt erhältlich sind [15] und deren Vorhersage auch kaum möglich ist. Die Sättigungsdampfdrücke für ( $\pm$ )-1,2-Propandiol wurden auch mit Hilfe der Überführungsmethode gemessen. Die Zusammenstellung der experimentellen p-T-Daten für S-(+)-1,2-Propandiol ist in der Abb. 4.5 und in den Tabellen A2 und 4.4 dargestellt. Man sieht, dass der Sättigungsdampfdruck wesentlich niedriger ist als der vom Racemat und die Verdampfungsenthalpie vom optisch aktiven Isomer etwas höher ist. Diese ersten experimentellen Nachweise der Unterschiede für die Sättigungsdampfdrücke von optisch aktiven Verbindungen eröffnen die Möglichkeit solche Phänomene weiter gründlich zu untersuchen.



**Abbildung 4.5:** Experimentelle Sättigungsdampfdrücke von 1,2-Propandiolen: ○- (±)-1,2-Propandiol (diese Arbeit); □- (±)-1,2-Propandiol [105]; ●- S-(+)-1,2-Propandiol (diese Arbeit)

#### 4.4 Quantenmechanische Rechnungen und Vergleich mit dem Experiment

##### 4.4.1 Thermodynamische Funktionen und Gleichgewichtskonstanten für die Reaktionen der Synthese von Dialkylcarbonaten

Ab initio Berechnungen wurden auf der Basis der Methode G3MP2 die Bestimmung der thermodynamischen Funktionen der Synthesereaktionen (R. 4.1) bis (R. 4.3) von Dialkylcarbonaten im idealen Gaszustand durchgeführt.

Im Kapitel 3 sowie in den Arbeiten [58,102] wurde gezeigt, dass die G3MP2-Methode für die Voraussage der Bildungsenthalpien in der Gasphase gut geeignet ist. Weil solche chemische Reaktionen wie (4.1) bis (4.3) unter thermodynamischer Kontrolle verlaufen, wäre es wichtig zu überprüfen, ob die thermodynamischen Eigenschaften für solche Reaktionen und auch die Ausbeute des Zielproduktes mit Hilfe der ab initio Rechnungen vorausberechnet werden können. Folgende thermodynamische Funktionen für die Reaktionen (R. 4.1) bis (R. 4.3) wurden mit der G3MP2-Methode erhalten: Gibbs-Energie  $\Delta_r G_m^\circ$ , Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H_m^\circ$ , Reaktionsentropie,  $\Delta_r S_m^\circ$  und Gleichgewichtskonstante,  $K_p$ . Die Werte sind in der Tabelle 4.6 gegeben, bezogen auf die Enthalpie von 1,2-Ethandiol and 1,2-Propandiol, die nach der Konformeranalyse berechnet wurde (siehe unten, Abschnitt 4.5.1).



Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante in der Gasphase  $K_p$  befindet sich im folgenden Zusammenhang mit der wahren thermodynamischen Konstante im flüssigen Zustand  $K_a$ , z. B. für die Reaktion (4.1):

$$K_a = K_p \cdot \frac{P_{\text{EC},0} \cdot P_{\text{MeOH},0}^2}{P_{\text{ED},0} \cdot P_{\text{DMC},0}} \quad (4.6)$$

mit  $P_{i,0}$  als Sättigungsdampfdrücke der reinen Stoffe bei 298,15 K (Tabelle 4.2).  $P_{i,0}$  – Werte wurden aus der Literatur entnommen bzw. in dieser Arbeit bestimmt (siehe Abschnitt 0). Die  $K_p$  Werte für die Reaktionen (4.1) bis (4.3) im Gaszustand wurden direkt aus den ab initio Rechnungen mit Hilfe der Gl. 4.7 berechnet und die thermodynamische Konstanten  $K_a$  aus der Gl. 4.6 in flüssiger Phase ermittelt (Tabelle 4.5).

$$\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K_p \quad (4.7)$$

mit  $\Delta_r G_m^\circ$  als freie Reaktionsenthalpie, die direkt aus den freien Enthalpien  $G_{298}(\text{gas})$  der Reaktionsteilnehmer berechnet wurde.

Die auf die in oben beschriebener Weise bestimmte theoretische Größe  $K_a$  für die Reaktionen (R. 4.1) bis (R. 4.3) sind in der Tabelle 4.5 gegeben und mit den experimentellen Daten verglichen. Die theoretischen Werte für  $K_a$  liegen mit den experimentellen, aus den Gleichgewichtsstudien ermittelten,  $K_a$  auf gleichem Niveau. Die ab initio Berechnungen zeigten sich, als für die Vorhersage der Gleichgewichtskonstante geeignet, aus. Die Analyse der in der Tabelle 4.5 dargestellten Daten zeigte, dass die Gleichgewichtskonstante in der Gasphase wesentlich größer ist als in der flüssigen Phase. Das bedeutet praktisch, dass solche Reaktionen wie (R. 4.1)-(R. 4.3) bei der industriellen Anwendung in der Gasphase realisiert werden müssen, um höhere Ausbeuten des Zielproduktes zu erreichen.

#### 4.4.2 Zusammenstellung der Reaktionsenthalpien von Gleichgewichtsuntersuchungen und ab initio Rechnungen

Allgemein ist die Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H_m^\circ$  wichtig, um Wärmebilanzen für industrielle Prozesse voranzurechnen. Sie ist nach dem Satz von Hess als Differenz zwischen Bildungsenthalpien der Produkte der Reaktion und der Ausgangsstoffe (Edukte) definiert. Die wichtige Aufgabenstellung in diesem Abschnitt ist die Untersuchung der Möglichkeiten die Reaktionsenthalpien korrekt voranzuberechnen. Auch als zusätzlicher Test für die Gültigkeit der erhaltenen Ergebnisse wird in diesem Abschnitt die Zusammenstellung und der Vergleich der Daten von Gleichgewichtsuntersuchungen und von quantenchemischen Rechnungen für die Reaktionen (R.4.1) bis (R.4.3) vorgelegt.

Die oben genannten Reaktionsenthalpien  $\Delta_r H_m^\circ(\text{g})$  wurden mit der G3MP2 Methode im idealen Gaszustand direkt aus  $H_{298}(\text{gas})$  von jedem Stoff berechnet und die Werte der Verdampfungsenthalpien von allen Reaktionsteilnehmern nutzend in die Reaktionsenthalpie im flüssigen Zustand  $\Delta_r H_m^\circ(\text{liq})$  nach Gl. 4.8 umgerechnet. So eine Vorgehensweise (wie im Abschnitt 4.4.1 für die  $\Delta_r G_m^\circ$ ) lässt den möglichen Fehler bei der Auswahl der Reaktionen (Atomisierung, isodesmische, homodesmische), nach denen die Bildungsenthalpien von einzelnen Komponenten berechnet werden können, verringern.

$$\Delta_r H_m^\circ(\text{liq}) = \Delta_r H_m^\circ(\text{g}, \text{G3MP2}) - \sum_i \nu_i \Delta_{\text{f}}^\circ H_{mi} \quad (4.8)$$

mit  $\Delta_f^\circ H_{mi}$  als molare Standardverdampfungsenthalpien der Reaktionsteilnehmer bei der Referenztemperatur 298,15 K. Die Werte der Verdampfungsenthalpien sind in der Tabelle 4.2 dargestellt. Die direkt aus den Bildungsenthalpien mit Hilfe der G3MP2-Methode berechneten Reaktionsenthalpien  $\Delta_r H_m^\circ(\text{g})_{\text{G3MP2}}$  sind in der Tabelle 4.5 gegeben.

**Tabelle 4.5:** Thermodynamische Größen  $\Delta_r G_m^\circ$ ,  $\Delta_r H_m^\circ$  und  $\Delta_r S_m^\circ$  für die Reaktionen (4.1-4.3) bei  $T = 298,15$  K in der Gasphase

Reaktion	$\Delta_r G_m^\circ$ (G3MP2)	$\Delta_r H_m^\circ$ (G3MP2)	$\Delta_r S_m^\circ$ (G3MP2)	$K_p$ (G3MP2)	$K_a$ (Gl 4.6)	$K_a$ (Gleichgewicht)
	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$			
(4.1)	-4,46	-47,02	-142,7	6,1	0,82	0,20
(4.2)	-3,03	-42,02	-131,4	3,4	0,55	0,014
(4.3)	-5,21	-44,64	-132,3	8,2	0,98	0,22

Die Reaktionsenthalpien  $\Delta_r H_m^\circ(\text{liq})_{\text{G3MP2}}$  nach Gl. (R.4.1-4.3) im flüssigen Zustand, die nach der Gl. 4.8 berechnet wurden, sind in der Tabelle 4.1 aufgelistet und mit den experimentellen Daten verglichen. Die direkt aus den ab initio Rechnungen ermittelten Reaktionsenthalpien (Gl. 4.8)  $\Delta_r H_m^\circ(\text{liq})_{\text{G3MP2}}$  stimmen sehr gut mit den nach dem Satz von Hess erhaltenen Werten überein und liegen im akzeptierbaren Bereich mit denen aus den Gleichgewichtsstudien. Es lässt sich auch vermuten, dass die COSMO-RS-Methode ungenaue Daten für  $\gamma_i$  geliefert hat. Allgemein ist der Einfluss auf die Reaktionsenthalpie nicht groß, aber bei solchen niedrigen Werten von  $\Delta_r H_m^\circ$  wie in den Reaktionen nach Gl. (R.4.1) bis (R.4.3) bemerkbar.

## 4.5 Quantenmechanische Rechnungen für 1,2-Propandiol und 1,2-Ethandiol

### 4.5.1 Konformergleichgewicht und relative Energien von 1,2-Ethandiol- und 1,2-Propandiolkonformeren

Die Untersuchungen des Konformergleichgewichtes von 1,2-Ethandiol und 1,2-Propandiol sind wichtig und notwendig für die korrekte Berechnung der oben beschriebenen Reaktionsenthalpien  $\Delta_r H_m^\circ(\text{gas})$ .

Es gibt drei mögliche Diederwinkel in dem Molekül 1,2-Ethandiol. Laut der multidimensionalen Konformeranalyse ergibt das typische Torsionspotenzial für drei Diederwinkel  $3^3 = 27$  konformative Minima. Die Symmetrie verringert die Anzahl von Isomeren auf 10 (siehe Tabelle E1 im Anhang).

Nach derselben Schlussfolgerung kann man 14 stabile Konformere für das Molekül 1,2-Propandiol (siehe Tabelle E2) feststellen. Die Konformeranalyse und die Berechnung der relativen Energien der Konformere von 1,2-Ethandiol und 1,2-Propandiol wurden mit Hilfe der G3MP2-Methode durchgeführt. Einige theoretische und experimentelle Studien des Konformergleichgewichtes von 1,2-Ethandiol und 1,2-Propandiol wurden bereits in der Literatur erwähnt [121-123]. Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse sind mit den Daten aus [122-123] konsistent.

Die in den Tabellen E1 und E2 angegebene Differenz zwischen den Enthalpien bzw. freien Enthalpien der Konformere zeigt das stabilste Konformer. Seine relative Energie wurde als 0 kJ/mol angenommen. Die thermischen Population  $p_i$  der Konformere wurden nach Gl. 4.9 bei  $T = 298,15$  K ermittelt:

$$p_i = \frac{e^{-\frac{\Delta G_i}{RT}}}{1 + \sum_{i=1}^n e^{-\frac{\Delta G_i}{RT}}}; \quad \Delta G_i = G_i - G_{St} \quad (4.9)$$

Die Ergebnisse für  $p_i$  wurden für die Berechnung der Energien und Enthalpien der Gleichgewichtsmischung von Konformeren verwendet (siehe Tabelle E1 und E2) und am Ende für die Berechnung von  $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})_{\text{G3MP2}}$  und den Bildungsenthalpien von 1,2-Ethandiol und 1,2-Propandiol im idealen Gaszustand verwendet.

#### 4.5.2 Validierung der experimentellen Bildungsenthalpien von 1,2-Ethandiol und 1,2-Propandiol

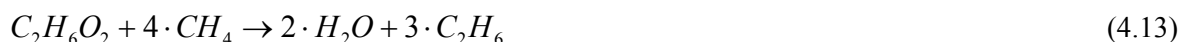
Die aus der Literatur bekannten experimentellen Bildungsenthalpien  $\Delta_f H_m^\circ(\text{liq})$  von 1,2-Ethandiol und 1,2-Propandiol sind nicht genug verlässlich und zeigen eine breite Streuung (siehe Tabelle 4.2). Das Testen der Konsistenz der experimentellen Ergebnisse und Daten von ab initio Berechnungen zeichnete sich als erfolgreiche Methode zum Überprüfen der Datenkonsistenz auch bei vielen anderen Stoffklassen aus: Ether [107], Ester [124], organische Carbonate [75,88,102], aromatische Amine [125], Benzoesäure [126] und Nitrophenole [127].

Eine sorgfältige Konformeranalyse wurde für die Moleküle 1,2-Ethandiol and 1,2-Propandiol durchgeführt. Mit den Energien dieser Konformere konnten die Bildungsenthalpien  $\Delta_f H_m^\circ(\text{gas}, 298,15 \text{ K})$  von beiden Diolen in der Gasphase berechnet werden. Es gibt mehrere Schemata, die gesamte Energie des Moleküls in entsprechende Standardbildungsenthalpien umzurechnen. Die Atomisierungsmethode nutzt die Energie der Atome aus denen sich das Molekül zusammensetzt. Eine alternative Prozedur wäre die Nutzung der isodesmischen oder homodesmischen Reaktionen. In einer isodesmischen Reaktion ist die Anzahl und der Typ der chemischen Bindung gleich, was den möglichen Fehler kompensieren kann.

In dieser Arbeit wurden beide Prozeduren verwendet. Die Bildungsenthalpien  $\Delta_f H_m^\circ(\text{gas}, 298,15 \text{ K})$  von 1,2-Ethandiol und 1,2-Propandiol wurden basierend auf folgenden Atomisierungsreaktionen berechnet:



und folgenden ausgewählten isodesmischen Reaktionen, z.B. für 1,2-Ethandiol:



Die Ergebnisse sind in den Tabellen E1 and E2 zusammengestellt. In allen Fällen wurde der Anteil der Konformeren in der Gleichgewichtsmischung laut Gl. 4.9 für die Berechnung der Bildungsenthalpien  $\Delta_f H_m^\circ(\text{gas}, 298,15 \text{ K})$  berücksichtigt und die Bildungsenthalpien  $\Delta_f H_m^\circ$  lassen sich nach der Gl. (4.16) ermitteln:

$$\Delta_f H_m^\circ = \sum x_i \cdot \Delta_f H_{m,i}^\circ \quad (4.16)$$

Unter Zuhilfenahme der Reaktionsenthalpien (Gl. 4.12-4.15), die mit Hilfe der G3MP2-Methode berechnet wurden, und der experimentellen Bildungsenthalpien  $\Delta_f H_m^\circ$  (gas, 298,15 K) von Methan, Methanol, Ethan, n-Propan und n-Butan wurden theoretische Bildungsenthalpien von 1,2-Ethandiol und 1,2-Propandiol berechnet (siehe Tabelle 4.6 und 4.7). Die Werte von vier isodesmischen Reaktionen liegen sehr nah beieinander. Die aus den Atomisierungsreaktionen nach Gl. (4.10-4.11) berechneten Bildungsenthalpien ergaben etwas niedrigere Werte für beide Diole (siehe Tabellen 4.6 und 4.7).

**Tabelle 4.6:** Die Bildungsenthalpien von Ethandiol aus ab initio Rechnungen

Konf.	$\Delta G$ , kJ/mol	exp ( $-\Delta G_0/RT$ )	$x_i$	$\Delta_f H_m^\circ$ (4.10)	$\Delta_f H_m^\circ$ (4.12)	$\Delta_f H_m^\circ$ (4.13)	$\Delta_f H_m^\circ$ (4.14)	$\Delta_f H_m^\circ$ (4.15)
1	0,00	1,00	0,5019	-387,05	-389,08	-388,46	-390,33	-390,94
2	2,05	0,44	0,2195	-382,44	-384,47	-383,85	-385,74	-386,33
3	2,22	0,41	0,2050	-385,14	-387,18	-386,55	-388,42	-386,03
4	12,28	0,01	0,0035	-372,97	-375,01	-374,38	-376,25	-376,87
5	9,59	0,02	0,0105	-374,87	-376,91	-376,28	-378,79	-378,77
6	10,24	0,02	0,0081	-375,50	-377,54	-376,91	-378,79	-379,40
7	9,43	0,02	0,0112	-376,25	-378,29	-377,67	-379,54	-380,15
8	9,59	0,02	0,0105	-374,87	-376,91	-376,28	-378,16	-378,77
9	9,18	0,02	0,0124	-376,29	-378,33	-377,70	-379,57	-380,18
10	8,33	0,03	0,0174	-376,84	-378,87	-378,25	-380,12	-380,73
Mittelwert nach den Gl. 4.10 bis 4.15 <sup>a</sup>				-384,81	-386,85	-386,22	-388,11	-388,09

<sup>a</sup> ermittelt nach der Gl. (4.16)

Die Werte für die Bildungsenthalpie Die Bildungsenthalpie in der Gasphase wurde als Mittelwert aus den Ergebnissen von Reaktionen (4.12) – (4.15) genommen und betrug  $\Delta_f H_m^\circ = (-387,3 \pm 1,0)$  kJ/mol.

**Tabelle 4.7:** Die Bildungsenthalpien von 1,2-Propandiol aus ab initio Rechnungen

Konf.	$\Delta G$ kJ/mol	exp ( $-\Delta G_0/RT$ )	$x_i$	$\Delta_f H_m^\circ$ (4.11)	$\Delta_f H_m^\circ$ (4.12)	$\Delta_f H_m^\circ$ (4.13)	$\Delta_f H_m^\circ$ (4.14)	$\Delta_f H_m^\circ$ (4.15)
1	8,52	0,03	0,0160	-422,19	-423,72	-423,09	-425,58	-426,20
2	7,80	0,04	0,0214	-423,13	-424,65	-424,02	-426,52	-427,12
3	4,46	0,17	0,0825	-426,29	-427,81	-427,18	-429,68	-430,29
4	3,00	0,30	0,1483	-425,31	-426,84	-426,21	-428,70	-429,32
5	0,00	1,00	0,4976	-427,63	-429,16	-428,53	-431,02	-431,64
6	5,59	0,10	0,0521	-425,18	-426,71	-426,08	-428,57	-429,18
7	14,19	0,00	0,0016	-415,21	-416,74	-416,11	-418,60	-419,21
8	12,61	0,01	0,0031	-416,76	-418,28	-417,66	-420,15	-420,76
9	12,98	0,01	0,0026	-416,17	-417,70	-417,06	-419,54	-420,17
10	16,94	0,00	0,0005	-411,50	-413,02	-412,40	-414,90	-415,50
11	2,78	0,33	0,1621	-411,00	-412,52	-411,89	-414,34	-415,00
12	14,67	0,00	0,0013	-412,90	-414,42	-413,80	-416,29	-416,90
13	11,82	0,01	0,0042	-417,38	-418,91	-418,28	-420,77	-421,39
14	10,76	0,01	0,0065	-418,21	-419,74	-419,11	-421,61	-422,22
Mittelwert nach den Gl. 4.10 bis 4.15 <sup>a</sup>				-423,95	-425,48	-424,85	-427,33	-427,96

<sup>a</sup> ermittelt nach der Gl. (4.16)

Der Bildungsenthalpie in der Gasphase wurde als Mittelwert aus den Ergebnissen von Reaktionen (4.12) – (4.15) genommen und betrug  $\Delta_f H_m^\circ = -(424,6 \pm 1,4)$  kJ/mol.

Aus den theoretischen Werten der Bildungsenthalpien im Gaszustand  $\Delta_f H_m^\circ(g)_{G3MP2}$  von 1,2-Ethandiol und 1,2-Propandiol wurden nach folgender Gleichung Bildungsenthalpien im flüssigen Zustand ermittelt:

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{liq}) = \Delta_f H_m^\circ(g)_{G3MP2} - \Delta_l^\circ H_m \quad (4.17)$$

Die Verdampfungsenthalpie  $\Delta_l^\circ H_m$  (298,15 K) von 1,2-Ethandiol wurde aus der Literatur entnommen [105] (siehe Tabelle 4.2). Die Verdampfungsenthalpie von 1,2-Propandiol wurde in dieser Arbeit mit Hilfe der Überführungsmethode gemessen (Tabelle 4.4 und A2). Die nach Gl. (4.17) berechnete Bildungsenthalpie im flüssigen Zustand von 1,2-Propandiol  $\Delta_f H_m^\circ(\text{liq}) = -(491,7 \pm 1,5)$  kJ·mol<sup>-1</sup> zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem aus der Verbrennungskalorimetrie ermittelten Wert  $\Delta_f H_m^\circ(\text{liq}) = -(495,9 \pm 1,6)$  kJ·mol<sup>-1</sup>.

Die Berechnungen für 1,2-Ethandiol ergaben den Wert  $\Delta_f H_m^\circ(\text{liq}) = -(453,3 \pm 1,0)$  kJ·mol<sup>-1</sup> (siehe Tabelle 4.3), der sich in guter Übereinstimmung mit allen Literaturdaten außer den Wert von Knauth and Sabbah [109] befindet. Der Mittelwert  $\Delta_f H_m^\circ(\text{liq}) = -(454,9 \pm 1,2)$  kJ·mol<sup>-1</sup> kann auch von folgenden ausgewählten experimentellen Daten ermittelt werden:  $-(453,1 \pm 1,2)$  kJ·mol<sup>-1</sup> [108];  $-(454,9 \pm 0,3)$  kJ·mol<sup>-1</sup> [111];  $-455,9$  kJ·mol<sup>-1</sup> [112];  $-(455,6 \pm 0,8)$  kJ·mol<sup>-1</sup> [110]. Dieser Wert wurde in dieser Arbeit für weitere thermodynamische Berechnungen der Reaktionsenthalpie nach dem Satz von Hess genutzt und kann für die thermochemische Anwendung empfohlen werden.

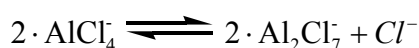


## 5 Das chemische Gleichgewicht von Isomerisierungs- und Transalkylierungsreaktionen von tert-Butylbenzolen

### 5.1 Einführung

Die Friedel-Krafts Alkylierung von aromatischen Stoffen ist einer der wichtigsten Prozesse in der chemischen Industrie [128]. Traditionell wurden diese Reaktionen im Gegenwart von Lewis-Säure, z.B.  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{AlBr}_3$  oder Brønsted Säure wie HF oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Katalysator durchgeführt. Die Anwendung dieser Katalysatoren barg schon immer Schwierigkeiten in der Abtrennung und Reinigung der Produkte von der Katalysatormasse. Aufgrund der steigenden Tendenz zur naturfreundlichen Chemie wurden einige Studien zwecks der Suche neuer Katalysatoren durchgeführt. Als Beispiel kann die Friedel-Krafts Alkylierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Alkenen in ionischen Flüssigkeiten, ein neues und viel versprechendes Medium in der synthetischen Chemie, dienen [129,130]. Es ist bekannt, dass Alkylierungsreaktionen mit Aluminiumchlorid beinhaltenden ionischen Flüssigkeiten [131,132] oder mit Systemen, die aus einer ionischen Flüssigkeit und Skandiumtriflat [133] bestehen, als Katalysator durchgeführt werden können.

Aluminiumhalogenid beinhaltende ionische Flüssigkeiten werden durch Mischen mit dem entsprechenden Salz, entweder Imidazolium oder Ammoniumchlorid, und Aluminiumhalogenid hergestellt [134,135]. Es wurde nachgewiesen, dass Aluminiumchlorid haltige ionische Flüssigkeiten eine ähnliche Wirkung wie Lewis-Säuren haben. Bei diesen ionischen Flüssigkeiten kann die Acidität durch die Änderung des Anteils von  $\text{AlCl}_3$  variiert werden [129,135]. Eine Mischung mit dem Verhältnis  $\text{AlCl}_3$ :ionische Flüssigkeit von (1:1) mit  $\text{AlCl}_4^-$  als Anion ist neutral und weist keine katalytische Aktivität für Friedel-Krafts Alkylierungsreaktionen auf. In Gegenteil dazu ist ein Addukt mit dem Verhältnis 2:1, wobei die IL das Anion  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  beinhaltet, ist stark acidisch und zeichnet sich in der Friedel-Krafts Alkylierung und Acylierung als sehr aktiv aus [129,130]. Allgemein können die Säure-Base Eigenschaften von solchen katalytischen Systemen mit folgender Gleichgewichtsgleichung beschrieben werden.



wobei  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  - Lewis-Säure ist und  $\text{Cl}^-$  die Lewis Base. Die Variation an der Acidität kann durch die Änderung der molaren Zusammensetzung der Komponenten realisiert werden. Solche Variation kann den Weg zur Entwicklung sehr selektiver Katalysatoren öffnen.

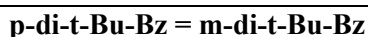
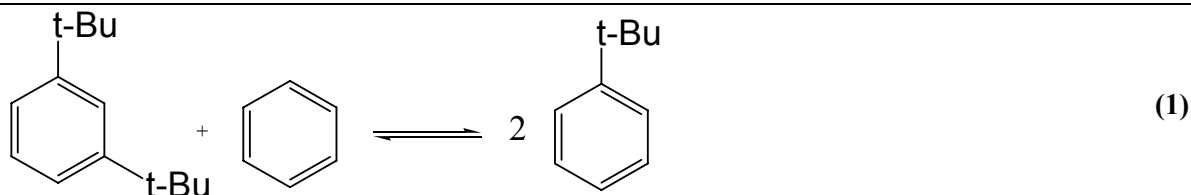
Somit ist der entscheidende Vorteil der  $\text{AlCl}_3$ -haltige ILs die künstlich regulierbare Lewis Acidität. Diese Eigenschaft im Zusammenhang mit dem relativ leichten Umgang mit diesen Materialien macht  $\text{AlCl}_3$ -haltige ILs zu einem alternativen nichtflüchtigen Ersatz von Standard Lewis-Säuren. Diese ionische Flüssigkeiten können sowohl die Funktion des Katalysators als auch die des Lösungsmittels im Prozess der Friedel-Krafts Alkylierung des Benzols mit langkettigen  $\alpha$ -Olefinen (über 2 Mill. Tonnen weltweit) übernehmen [128]. Alkylbenzole sind Zwischenprodukte für die Herstellung der entsprechenden Alkylbenzolsulfonate, die als oberflächenaktiven Stoffen (Tenside) oft verwendet werden. Der Umbau der zur Zeit existierenden Anlage auf ionische Flüssigkeiten als neuen Katalysatoren könnte eine enorme Leistungssteigerung im Zusammenhang mit der Verringerung des Katalysatorverbrauchs, leichterem Abtrennung der Produkte und Verhinderung des Abschreckens der schwersiedende Beiprodukte von

Reaktorteilen ermöglichen [130]. In diesem Zusammenhang können systematische Studien der Transalkylierungsreaktionen von Alkylbenzolen in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$ -haltigen ILs zur Modifizierung des chemischen Verfahren, Erhöhung der Ausbeute des Zielproduktes, Verringerung der Abfallmenge beitragen.

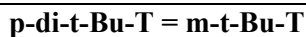
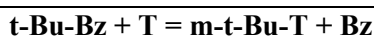
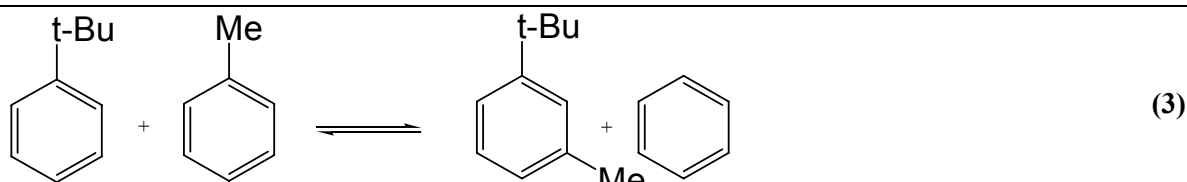
Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen dienen zwei Zielen. Als erstes steht die Untersuchung an drei Systemen als Modellreaktionen mit  $\text{AlCl}_3$ -haltigen ILs (siehe Abbildung 5.1). Wie in früheren Arbeiten gezeigt wurde [136,137], wurden bei gegenseitigen Umwandlungen von tert-butylsubstituierten Benzolen im System I in Gegenwart von  $\text{AlBr}_3$  als Katalysator Teersbildung und sehr geringe Selektivität sogar bei der Raumtemperatur beobachtet. Die Verwendung von Imidazolium, Ammonium und Phosphonium basierender ionischer Flüssigkeiten als Katalysator oder Lösungsmittel ermöglicht viel mildere Bedingungen der Reaktionsführung im Vergleich mit  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{AlBr}_3$ , was die Selektivität sehr stark beeinflusst. Die systematische Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von Reaktionen (1-5) sollte die Daten für thermodynamische Größen (Reaktionsenthalpie,  $\Delta_r H_m^\circ$  und Reaktionsentropie,  $\Delta_r S_m^\circ$ ) laut zweitem Hauptsatz der Thermodynamik liefern[137].



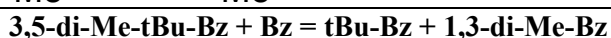
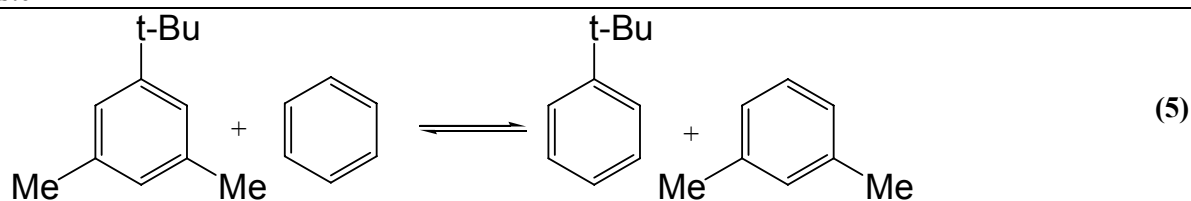
System I



System II



System III

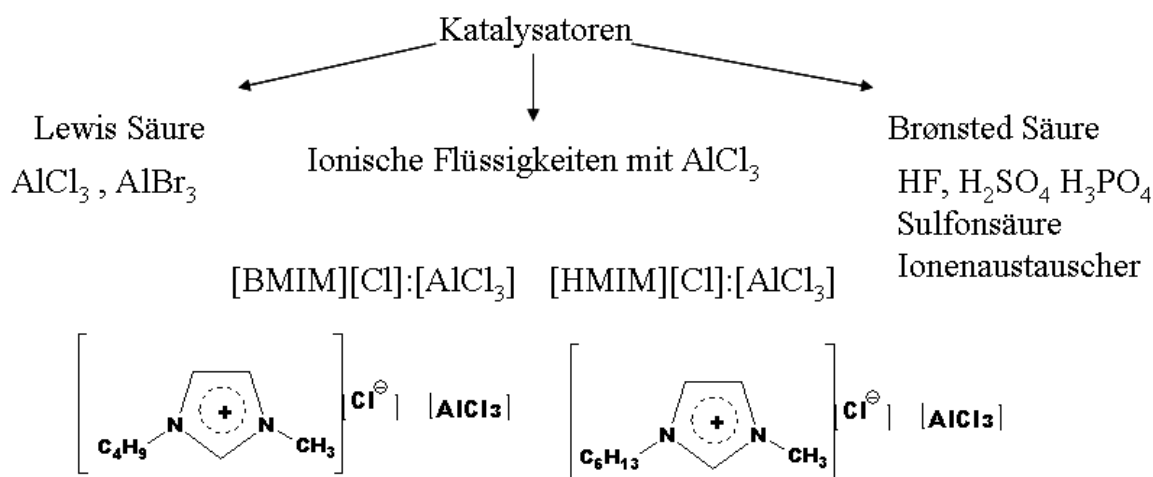


**Abbildung 5.1:** Systeme der Transalkylierungs- und Isomerisierungsreaktionen von tert-Butylsubstituierten Benzolen

Zweitens sollten die Widersprüche zwischen in der Literatur verfügbaren experimentellen [138,139] und theoretischen, aus den ab initio Rechnungen nach der B3LYP – Methode [140] erhaltenen, Werten für die Bildungsenthalpien  $\Delta_f H_m^\circ$  von tert-Butylbenzol geklärt werden. In der Arbeit [140] durchgeführte DFT-Berechnungen ergaben die Werte, die sich stark von den verbrennungskalorimetrischen Daten unterscheiden (siehe Tabelle 5.6). Mit den in dieser Arbeit durchgeführten Gleichgewichtsuntersuchungen könnten die experimentelle Werte aus der Literatur für die Bildungsenthalpie  $\Delta_f H_m^\circ$  von tert-Butylbenzol unterstützt oder widergelegt werden. Es wurden die Enthalpien der durch ionische Flüssigkeiten katalysierten Reaktionen 1-5

berechnet und die erhaltenen Daten wurden für eine unabhängige Ermittlung der Bildungsenthalpie  $\Delta_f H_m^\circ$  von tert-Butylbenzolen nach dem Satz von Hess verwendet. Zusätzlich wurden auch die Ergebnisse von ab initio Berechnungen der Bildungsenthalpien aller Reaktionsteilnehmer (siehe Abbildung 5.1) mit Hilfe der Composite-Methode G3MP2 [14] ausgeführt und mit experimentellen Daten [138,139] verglichen.

Da die typischen Katalysatoren für Friedel-Crafts-Transalkylierungsreaktionen Lewis-Säuren sind, wurde es interessant die katalytische Aktivität von ionischen Flüssigkeiten zu testen (siehe Abb. 5.2).



**Abbildung 5.2:** Verwendete Typen der Katalysatoren für Friedel-Crafts-Transalkylierungsreaktionen

## 5.2 Durchführung der Experimente und verwendete Chemikalien.

Die zur Untersuchung stehenden Alkylbenzole wurden käuflich erhalten. Die chromatographische Analyse (Gas Chromatograph Hewlett Packard) zeigte einen Reinheitsgrad von >99 %. Dies entsprach den Angaben des Herstellers.

$\text{AlCl}_3$ -haltige ILs wurden in Belfast (Großbritannien) nach folgender Methode hergestellt: Wasserfreies  $\text{AlCl}_3$  wurde langsam zu Imidazolium, quarternäre Ammonium oder Phosphonium basierende ionische Flüssigkeiten hinzugefügt. Die Mischung wurde bei 426 K gerührt, bis  $\text{AlCl}_3$  vollständig gelöst ist.

### 5.2.1 Chemisches Gleichgewicht in der flüssigen Phase

Das Gleichgewicht von Transalkylierungsreaktionen (1-5) mit tert-Butylbenzolen wurde im Temperaturbereich von 286 K bis 423 K untersucht. Ein Glasfläschchen mit einem Schraubdeckel wurde mit zu 2/3 mit der Mischung aus tert-Butylbenzol und Benzol bzw. Toluol oder meta-Xylol aufgefüllt.  $\text{AlCl}_3$ -haltige ILs,  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{FeCl}_3$  wurden als heterogener Katalysator beigemischt. Die Menge des Katalysators betrug ca. 30% (Gewichtsprozent) der Masse der Mischung. Das Fläschchen wurde bei Messtemperatur mit der Genauigkeit von  $\pm 0,1\text{K}$  thermostatisiert und regelmäßig geschüttelt. Unter Verwendung von  $\text{AlCl}_3$ -haltige ILs wurden zwei Phasen gebildet: Die obere war farblos, die untere Phase war leicht braun. Nach einer bestimmten Zeit wurde das Reaktionsgefäß schnell in Eis gekühlt und geöffnet. Die Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung wurde chromatographisch bestimmt. Eine Probe für die GC-Analyse wurde mittels einer Spritze aus der oberen Phase entnommen. Nach der Thermostatisierung des Fläschchens bei Messtemperatur wurde der Prozess fortgesetzt. Die Untersuchung wurde

abgeschlossen, wenn der Gleichgewichtszustand erreicht wurde. Bei der Gleichgewichtsuntersuchung in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{FeCl}_3$  wurde die für die GC vorgesehene Probe erst in Wasser gelöst, um noch reaktiven katalytischen Komplex zu deaktivieren, dann mit Diethylether extrahiert und mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Wenn als Katalysator  $\text{AlCl}_3$ -haltige ILs oder Amberlist-15 verwendet wurde, wurde die Probennahme und -vorbereitung zuerst in gleicher Weise vorgenommen. Später wurde festgelegt, dass die obere Phase keine Spuren der ionischen Flüssigkeit enthält und die Proben ohne Vorbereitung zur Analyse gegeben werden können. Die Gleichgewichtsverhältniss  $K_x$  der Komponenten in den Reaktionen 1-5 in flüssiger Phase wurde als Verhältnis der Molenbrüche  $x_i$  der Reaktionsteilnehmer in Mischung ausgedrückt. Die analytisch ermittelten Molenbrüche  $x_i$  im Gleichgewichtszustand in flüssiger Phase und dementsprechend die Werte  $K_x$  sind in den Tabellen D3 bis D5 aufgelistet.

### 5.3 Messergebnisse und Diskussion

#### 5.3.1 Gleichgewichtskonstanten, Reaktionsenthalpien und Reaktionsentropien

Die experimentellen Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchung der Systeme I-III sind in den Tabellen D3-D5 dargestellt. Die Konstante  $K_x$  kann als wahre thermodynamische Konstante  $K_a$  betrachtet werden, weil Systeme von Alkylbenzolen sich ideal verhalten und Aktivitätskoeffizienten der Komponenten  $\gamma_i \approx 1$  sind. Somit wurden für die Berechnung der thermodynamischen Parameter von Reaktionen (1-5) die Verhältnisse  $K_x$  als wahre thermodynamische Konstante verwendet.

Wie man sieht, ändern sich die experimentellen Werte der Gleichgewichtskonstante  $K_x$  bei allen Reaktionen nur wenig mit der Temperatur. Diese Werte wurden als Funktion der Temperatur mit einer linearen Gleichung

$$\ln(K_x) = a + b(T/K)^{-1} \quad (5.1)$$

mit Hilfe der Methode der kleinsten Abweichungsquadraten approximiert (siehe Abschnitt 2.4). Die Daten sind in der Tabelle 5.1 gegeben. Der Fehler der Bestimmung der thermodynamischen Werte aus den Gleichgewichtsstudien wurde als Standardabweichung der Gerade definiert.

Die Prozedur der Bestimmung der Reaktionsenthalpie aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante wurde als *Methode des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik* bezeichnet (siehe auch Abschnitt 2.4).

**Tabelle 5.1:** Thermodynamische Größen  $\Delta_r H_m^\circ$  und  $\Delta_r S_m^\circ$  in den Reaktionen (1)-(5) in flüssiger Phase; Koeffizienten aus der Gleichung  $\ln K_x = a + b \cdot (T/K)^{-1}$ 

Reaktion	$\langle T \rangle^a$	$a$	$b$	$\Delta_r H_m^\circ$	$\Delta_r S_m^\circ$
	K			$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
(1)	364,5	2,3	-2,7	$0,1 \pm 0,4$	$18,8 \pm 1,3$
(2)	364,5	0,76	-199,1	$1,7 \pm 0,5$	$6,3 \pm 1,5$
(3)	324,5	-1,6	191,4	$-1,6 \pm 1,5$	$-13,3 \pm 4,6$
(4)	324,5	0,66	51,7	$-0,4 \pm 0,8$	$5,5 \pm 2,4$
(5)	324,5	2,2	-182,4	$1,5 \pm 1,0$	$18,4 \pm 1,0$

<sup>a</sup> mittlere Temperatur des Gleichgewichtsexperimentes<sup>b</sup> Die Werte der Enthalpie  $\Delta_r H_m^\circ$  und Entropie  $\Delta_r S_m^\circ$  der Reaktionen (1)-(5) wurden bei den Temperaturen aus der Spalte 2 bestimmt. Es wurde angenommen, dass die Reaktionsenthalpien und Reaktionsentropien eine vernachlässigbare Temperaturänderung bei der Extrapolation von mittlerer Messtemperatur zur Referenztemperatur 298,15 K haben.

Laut dem *ersten Hauptsatz der Thermodynamik* kann die Reaktionsenthalpie aus experimentellen Werten der Bildungsenthalpien der Reaktionsteilnehmer (bestimmt mit Hilfe der Verbrennungskalorimetrie) erhalten werden (siehe Abschnitt 2.4).

Die benötigte Bildungsenthalpien von tert-Butylsubstituierten Benzolen wurden in den Arbeiten [138,139] mit Hilfe der Verbrennungskalorimetrie gemessen und in der Tabelle 5.2 zusammengefasst.

**Tabelle 5.2:** Thermochemische Daten bei  $T = 298,15 \text{ K}$  ( $p^\circ = 0,1 \text{ MPa}$ )

Substanz	$P_0[141]$	$\Delta_f H_m^\circ (\text{liq})$	$\Delta_f^\circ H_m$	$\Delta_f H_m^\circ (\text{g})$
	Pa	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		
Benzol	12615	$49,0 \pm 0,6[74]$	$33,9 \pm 0,1[74]$	$82,6 \pm 0,7[74]$
Toluol	3730	$12,4 \pm 0,6[74]$	$38,0 \pm 0,1[74]$	$50,4 \pm 0,6[74]$
1,3-Di-Methyl-Benzol	1085,8	$-25,4 \pm 0,8[74]$	$42,7 \pm 0,1[74]$	$17,3 \pm 0,8[74]$
t-Butyl-Benzol	279,8	$-71,2 \pm 0,5^b$	$47,5 \pm 0,4[137]$	$-23,7 \pm 0,7$
1,3-Di-t-Butyl-Benzol	16,8	$-191,6 \pm 0,6^a$	$59,6 \pm 0,5[137]$	$-132,0 \pm 0,8$
1,4-Di-t-Butyl-Benzol	$8,5^b$	$-193,3 \pm 0,4^a$	$61,4 \pm 0,3^b$	$-129,2 \pm 0,6[137]$
1Methyl-3-t-Butyl-Benzol	$116,8^b$	$-109,7 \pm 0,9[137]$	$51,1 \pm 0,3^b$	$-58,6 \pm 1,0$
1Methyl-4-t-Butyl-Benzol	$92,8^b$	$-109,7 \pm 0,9[137]$	$52,2 \pm 0,1^b$	$-57,5 \pm 0,9$
1,3-Di-Methyl-5-t-Butyl-Benzol	36,9	$-146,5 \pm 0,7[137]$	$56,6 \pm 0,5[137]$	$-89,5 \pm 0,9$

<sup>a</sup> Details der Berechnung sind unten dargestellt<sup>b</sup> Diese Arbeit

Da die Transalkylierungsreaktionen in der flüssigen Phase ablaufen, sind für die Ermittlung der thermodynamischen Reaktionsparameter die Bildungsenthalpien im flüssigen Zustand notwendig. Meisten in der Tabelle 5.3 angeführter Stoffe sind bei Standardbedingungen flüssig. 1,4-Di-tert Butyl-Benzol ist bei der Referenztemperatur 298,15 K fest. Die Bildungsenthalpien von 1,4-Di-tert-Butylbenzol im flüssigen Zustand wurde folgendermaßen berechnet.

Der Wert für die Bildungsenthalpie dieses Stoffes im festem Zustand  $\Delta_f H_m^\circ (\text{s})$  wurde in der Arbeit [137] gemessen. Die experimentelle Schmelzenthalpie bei der Schmelztemperatur  $\Delta_{cr}^\circ H_m (T_{\text{fus}})$  wurde auch in [137] bestimmt, die nach der Gl. 5.2 [16] zur Schmelzenthalpie bei  $T = 298,15 \text{ K}$  umberechnet werden kann:

$$\Delta_{cr}^l H_m(T_{fus}) - \Delta_{cr}^l H_m(T_{fus})(298,15 K) \langle J/mol^{-1} \rangle = \{ \{0,75 - 0,15 \cdot C_p^{cr}\} \cdot (T_{fus} \langle K \rangle - 298,15) \} - \{ \{10,58 + 0,26 \cdot C_p^{liq}\} \cdot (T_{fus} \langle K \rangle - 298,15) \} \quad (5.2)$$

mit  $C_p^{cr}$  und  $C_p^l$  bei 298,15 K als isobare Wärmekapazitäten im festen und flüssigen Zustand. Diese Werte wurden nach der Methode von Chickos und Acree [15] berechnet. Mit diesem für  $T = 298,15$  K angepassten Wert der Schmelzenthalpie von 1,4-Di-tert-Butylbenzol  $\Delta_{cr}^l H_m(298,15 K)$  wurde die Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H_m^\circ(\text{liq})$  in flüssiger Phase nach Gl. (5.3) berechnet:

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{liq}) = \Delta_f H_m^\circ(\text{cr}) + \Delta_{cr}^{liq} H_m^\circ \quad (5.3)$$

Es folgen alle benötigten Werte:

$$C_p^{cr}(298,15 K) = 296,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; C_p^l(298,15 K) = 355,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1};$$

$$\Delta_{cr}^l H_m(T_{fus}) = 21,76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ bei } 350,4 \text{ K}; \Delta_{cr}^l H_m(298,15 K) = 18,74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{liq}) = \Delta_f H_m^\circ(\text{cr}) + \Delta_{cr}^l H_m = -211,99 - 18,74 = -(193,3 \pm 0,4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

1,3-Di-tert-Butylbenzol ist bei der Referenztemperatur 298,15 K flüssig. Die experimentelle Reaktionsenthalpie der Reaktion (2) (siehe Tabelle 5.1) und die Bildungsenthalpie des flüssigen 1,4-Di-tert-Butylbenzol  $\Delta_f H_m^\circ(l) = -193,3 \pm 0,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  nutzend wurde der Bildungsenthalpiewert von 1,3-Di-tert-Butylbenzol im flüssigen Zustand nach dem Satz von Hess ausgerechnet:

$$\Delta_f H_m^\circ(l) = 1,7 + (-193,3) = -(191,6 \pm 0,6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

### 5.3.2 Thermodynamische Funktionen der Reaktionen (1)-(5) aus quantenchemischen Berechnungen

Ab initio Berechnungen für die Bestimmung der Werte der thermodynamischen Größen aller in den Reaktionen (1)-(5) beteiligten Alkylbenzolen im idealen Gaszustand wurden auf der Basis der Kompositmethoden G3MP2 und B3LYP durchgeführt. Energien wurden auf B3LYP und G3MP2 Niveau berechnet. Geometrieparameter, Nullpunktsenergie (ZPE) und Schwingungsfrequenzen wurden mit Hilfe der Methode B3LYP mit dem 6-31G(d,p) Basissatz bestimmt [142].

In den Arbeiten [142, 143, 144] wurde die Eignung der G3MP2-Methode für die Vorhersage der Bildungsenthalpien in der Gasphase festgestellt. In früheren Abschnitten dieses Kapitels wurde auch festgestellt, dass die Reaktionen (1)-(5) unter thermodynamischer Kontrolle verlaufen. Die Möglichkeit die Ausbeute der Zielprodukte mit ab initio Berechnungen vorauszusagen wurde im Abschnitt 4.4.1 für Carbonate nachgewiesen. Im Folgenden sollte überprüft werden, ob ab initio Berechnungen auch gute Ergebnisse für Transalkylierungsreaktionen liefern können. Folgende thermodynamische Funktionen der Reaktionen (1)-(5) wurden mit Hilfe der B3LYP und G3MP2 Methoden berechnet: freie (Gibbs)-Energie  $\Delta_r G_m^\circ$ , Reaktionsenthalpie,  $\Delta_r H_m^\circ$  und Reaktionsentropie,  $\Delta_r S_m^\circ$ . Die Werte sind in der Tabelle 5.3 gegeben.

Die Reaktionsenthalpien und freie Reaktionsethalpien in der Gasphase wurden direkt aus den Enthalpien  $H_{298}$  und freien Enthalpien  $G_{298}$  von Alkylbenzolen nach Gl. 5.4 und 5.5. ausgerechnet.

$$\Delta_r H_{298, gas} = \sum H_{298}(\text{Produkte}) - \sum H_{298}(\text{Edukte}) \quad (5.4)$$

$$\Delta_r G_{298, gas} = \sum G_{298}(\text{Produkte}) - \sum G_{298}(\text{Edukte}) \quad (5.5)$$

Die Enthalpien  $H_{298}$  und freie Enthalpien  $G_{298}$  sind in der Tabelle E3 zusammengefasst. Produkte

**Tabelle 5.3:** Ergebnisse der Berechnungen der Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H_m^\circ$ , Reaktions-entropie  $\Delta_r S_m^\circ$  und Gibbs-Energie der Reaktion  $\Delta_r G_m^\circ$  in der Gasphase bei 298,15 K

Reaktion	G3MP2			B3LYP		
	$\Delta_r G_m^\circ$	$\Delta_r H_m^\circ$	$\Delta_r S_m^\circ$	$\Delta_r G_m^\circ$	$\Delta_r H_m^\circ$	$\Delta_r S_m^\circ$
1	0,40	0,62	0,74	-2,80	-1,33	4,93
2	-0,36	-0,85	-1,64	3,54	1,80	-5,84
3	2,27	0,45	-6,10	1,57	0,41	-3,89
4	-0,03	-0,19	-0,54	0,62	0,40	-0,74
5	-2,68	0,03	9,09	-0,75	-0,55	0,67

### 5.3.3 Vergleich der Reaktionsenthalpien aus den Gleichgewichtsuntersuchungen und ab initio Rechnungen

Als zusätzlicher Test wurden die experimentellen und aus ab initio Berechnungen erhaltenen Reaktionsenthalpien miteinander verglichen.

Ab initio Methoden liefern die Ergebnisse für die Gasphase. Dagegen wurden die experimentelle Untersuchungen in flüssiger Phase durchgeführt. Um die Reaktionsenthalpien vergleichen zu können, wurden die nach Gl. (5.4) und (5.5) berechneten Reaktionsenthalpien  $\Delta_r H_m^\circ(g)$  im idealen Gaszustand bei 298,15 K mit Hilfe der Verdampfungsenthalpien  $\Delta_1^g H_{mi}$  aller Reaktionsteilnehmer zur Standardreaktionsenthalpie in der flüssiger Phase  $\Delta_r H_m^\circ(lq)$  nach der Gl. 5.6 umgerechnet (siehe auch Kapitel 4.4):

$$\Delta_r H_m^\circ(lq) = \Delta_r H_m^\circ(g) - \sum_i \nu_i \Delta_1^g H_{mi} \quad (5.6)$$

Die Verdampfungsenthalpien sind in der Literatur vorhanden [74, 137, 145] und mit eigenen Messungen ergänzt (siehe Tabelle 5.2). Die direkt aus den B3LYP und G3MP2 Enthalpien der Reaktionsteilnehmer berechneten Reaktionsenthalpien  $\Delta_r H_m^\circ(g)_{\text{DFT}}$  und  $\Delta_r H_m^\circ(g)_{\text{G3MP2}}$  sind in den Tabellen 5.4 und 5.5 angegeben. Die nach der Gl. (5.6) berechneten Reaktionsenthalpien (1)-(5) in flüssiger Phase  $\Delta_r H_m^\circ(lq)_{\text{B3LYP}}$  und  $\Delta_r H_m^\circ(lq)_{\text{G3MP2}}$  sind ebenfalls in der Tabelle 5.4 gegeben.

**Tabelle 5.4:** Reaktionsenthalpien (1)-(5)  $\Delta_r H_m^\circ$  in der Gas- und flüssigen Phase bei  $T = 298,15$  K (in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Reaktion	$\Delta_r H_m^\circ$ (g) (DFT)	$\Delta_r H_m^\circ$ (g) (G3MP2)	$\Delta_r H_m^\circ$ (liq) (DFT)	$\Delta_r H_m^\circ$ (liq) (G3MP2)	$\Delta_r H_m^\circ$ (liq) (exp)
(1)	-1,3	0,6	-3,0	-1,2	0,1±0,4
(2)	1,8	-0,9	3,6	0,9	1,7±0,5
(3)	0,4	0,5	1,1	1,2	-1,6±1,5
(4)	0,4	-0,2	1,5	0,9	-0,4±0,8
(5)	-0,6	0,1	-0,4	0,3	1,5±1,0

**Tabelle 5.5:** Thermodynamische Größen  $\Delta_r G_m^\circ$  (in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  und  $K_x$  von den Reaktionen (1)-(5) bei  $T = 298,15$  K

Reaktion	$\Delta_r G_m^\circ$ (G3MP2)	$\Delta_r G_m^\circ$ (DFT)	$K_p$ (G3MP2)	$K_p$ (DFT)	$K_x(\text{theor})$ (G3MP2)	$K_x(\text{theor})$ (DFT)	$K_x(\text{exp})$
(1)	0,40	-2,80	0,9	3,1	2,3	8,4	9,5
(2)	-0,36	3,54	1,2	0,2	0,6	0,1	1,1
(3)	2,27	1,57	0,4	0,5	0,3	0,4	0,38
(4)	-0,03	0,62	1,0	0,8	0,8	0,6	2,3
(5)	-2,68	-0,75	3,0	1,4	4,6	2,1	4,9

Die berechneten Werte  $\Delta_r H_m^\circ(\text{liq})_{\text{DFT}}$  und  $\Delta_r H_m^\circ(\text{liq})_{\text{G3MP2}}$  zeigen eine gute Übereinstimmung mit den aus den Gleichgewichtsstudien ermittelten Daten. Beide Methoden haben sich als geeignet erwiesen. Bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten (siehe Abschnitt 2.4.2) für die Reaktionen (2) und (3) stimmen die theoretischen Werte mit dem Experiment überein. Beide Methoden lieferten einen etwas niedrigeren Wert  $K_x$  für Reaktion (2), wobei der Wert aus der G3MP2-Methode näher am experimentellen Wert liegt. Für die Reaktion (1) zeigte die G3MP2-Methode eine ziemlich große Abweichung vom Experiment, wobei der  $K_x$ -Wert für Reaktion (5) eine perfekte Übereinstimmung mit den Gleichgewichtsstudien aufweist.

### 5.3.4 Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (1)-(5)

Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante in der Gasphase  $K_p$ , welche die Zusammensetzung der Reaktionsmischung wiedergibt, steht mit der Konstante  $K_a$  in flüssiger Phase z.B. für die Reaktion (1) in folgendem Zusammenhang:

$$K_a = K_p \cdot \frac{P_{1,3\text{-di-tert-Butyl-Benzene},0} \cdot P_{\text{benzene},0}}{P_{\text{tert-Butyl-Benzene},0}^2} \quad (5.7)$$

mit  $P_{i,0}$  als Sättigungsdampfdruck der reinen Komponente bei 298,15 K. Die Sättigungsdampfdrücke wurden in dieser Arbeit gemessen (Abschnitt 5.4) oder aus der Literatur entnommen [141] (siehe Tabelle 5.3). Die Werte von  $K_p$  für die Reaktionen (1)-(5) wurden nach der im Abschnitt 2.4.2 beschriebenen Methode ermittelt. Unter Zuhilfenahme der oben angegebenen Daten wurde die thermodynamische Gleichgewichtskonstante  $K_a$  in flüssiger Phase berechnet. Wie im Abschnitt 5.3.1 erwähnt wurde kann der Koeffizient  $K_\gamma$  zwischen  $K_x$  und  $K_a$  als gleich 1 angenommen werden woraus folgt, dass  $K_x$  und  $K_a$  gleich sind. In der Tabelle 5.5 sind die experimentellen  $K_x$  – Werte und die aus den ab initio Rechnungen erhaltenen  $K_a$  ( $K_x$ ) zusammengestellt und miteinander verglichen. Der Vergleich ergab eine befriedigende Übereinstimmung, so dass

die nach einer solchen Methode berechneten Gleichgewichtskonstanten für die Abschätzung der Ausbeute des Zielproduktes in den Transalkylierungsreaktionen, auch in industriellen Maßstäben angewendet werden können.

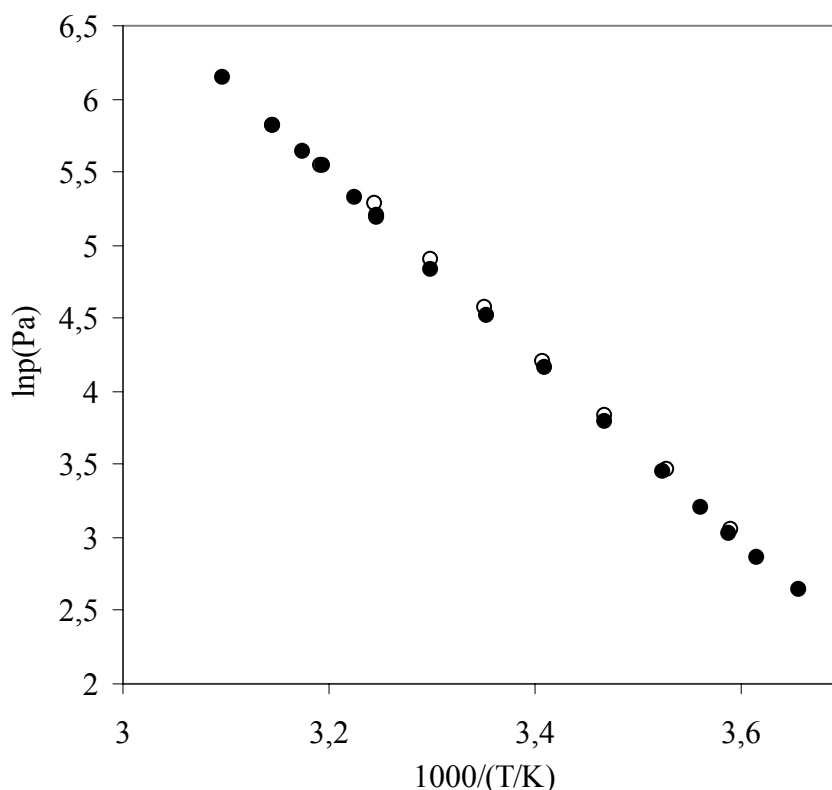
#### 5.4 Sättigungsdampfdruck und Verdampfungsenthalpie von tert-Butylsubstituierten Benzolen

Verlässliche (p-T)-Daten von Benzolderivaten werden unter anderem von der Industrie benötigt, in dieser Arbeit wurden sie jedoch für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten gebraucht (siehe Abschnitt 5.3.1 und Tabelle 5.2).

Die Sättigungsdampfdrücke von 3-tert-Butyltoluol, 4-tert-Butyltoluol und 1,4-Di-tert-Butylbenzol wurden mit Hilfe der Überführungsmethode im gesättigten Stickstofffluss erhalten (siehe Kapitel 2).

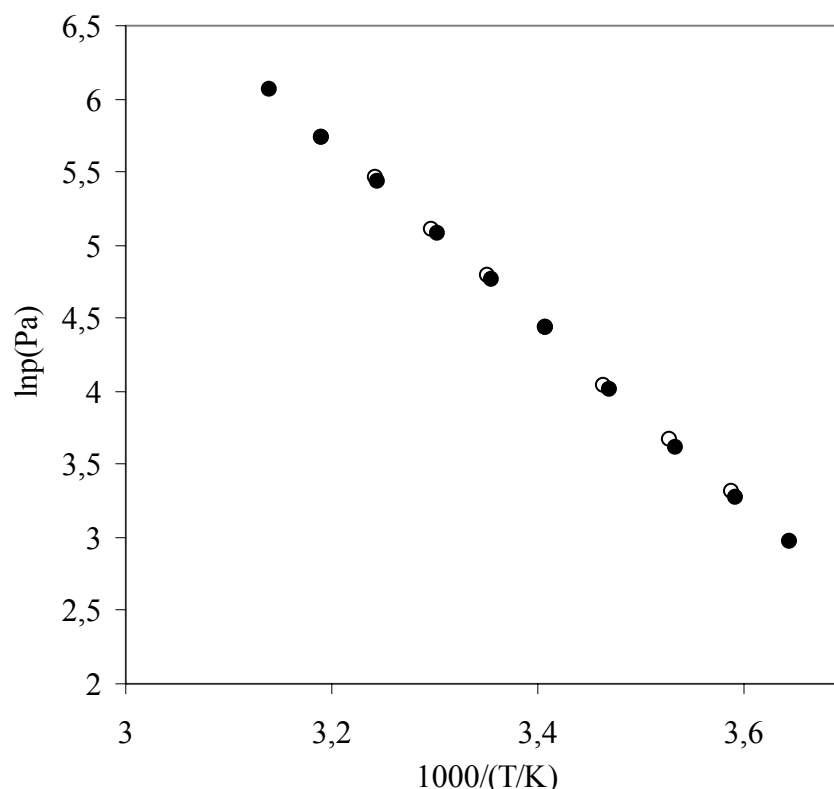
Die experimentellen Werte der Sättigungsdampfdrücke von 1-Methyl-3-tert-Butylbenzol, 1-Methyl-4-tert-Butylbenzol und 1,4-Di-tert-Butylbenzol sind in der Tabelle A3 zusammengestellt. Die aus diesen Werten nach der Gl. (2.7, 2.8) berechneten Verdampfungsenthalpien sind ebenfalls in der Tabelle A3 im Anhang gegeben.

Die Sättigungsdampfdrücke von 1,3- und 1,4-tert-Butyltoluolen wurden auch früher im engen Temperaturbereich untersucht [137]. In der vorliegenden Arbeit wurde der Temperaturbereich in beide Richtungen vergrößert. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse stimmen mit den früheren Studien überein (siehe Abb. 5.4 und 5.5). (p-T)-Daten für flüssiges 1,4-Di-tert-Butylbenzol wurden in dieser Arbeit zum ersten Mal gemessen.



**Abbildung 5.4:** Experimentelle Sättigungsdampfdrücke von 1-Methyl-4-tert-Butylbenzol im Vergleich mit Literaturdaten: ○- [137]; ●- diese Arbeit





**Abbildung 5.5:** Experimentelle Sättigungsdampfdrücke von 1-Methyl-3-tert-Butylbenzol im Vergleich mit Literaturdaten: ○- [137]; ●- diese Arbeit

## 5.5 Bildungsenthalpie von tert-Butylbenzol

### 5.5.1 Validierung der experimentellen Bildungsenthalpien von tert-Butylbenzol

Eine der Zielstellungen dieser Arbeit war die Klärung der Widersprüche zwischen den verfügbaren experimentellen [137,139] und theoretischen, aus den ab initio Rechnungen nach B3LYP – Methode [140] erhaltenen, Werte für die Bildungsenthalpien  $\Delta_f H_m^\circ$  von tert-Butylbenzol.

Die experimentellen Werte wurden entweder mit Hilfe der Verbrennungskalorimetrie oder aus den Gleichgewichtsuntersuchungen erhalten. Die Verbrennungskalorimetrie ist eine Standardmethode für die Bestimmung der Bildungsenthalpie  $\Delta_f H_m^\circ$  der stabilsten Konformere im kondensierten Zustand. Aber ihre Genauigkeit ist deutlich vom Reinheitsgrad abhängig. Die Gleichgewichtsstudien reagieren weniger empfindlich auf Verunreinigungen.

Die Transalkylierungsreaktionen von tert-Butylsubstituierten Benzolen (1), (3) und (5) wurden im Temperaturbereich von 286 K bis 423 K untersucht und die Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_r H_m^\circ$  in flüssiger Phase indirekt aus dem Anstieg der in den Koordinaten  $\ln K_x - 1/T$  aufgetragenen Gerade berechnet (Tabelle 5.1). Dieser Wert  $\Delta_r H_m^\circ$  kann mit Hilfe des Satzes von Hess für die Berechnung der Bildungsenthalpie im kondensiertem Zustand  $\Delta_f H_m^\circ(\text{liq})$  von tert-Butylbenzol benutzt werden. Die verlässlichen experimentellen Daten der Bildungsenthalpien  $\Delta_f H_m^\circ(\text{liq})$  anderer Reaktionsteilnehmer

sind aus der Literatur verfügbar [74,137] (siehe Tabelle 5.2). Diese Daten wurden für die unabhängige Berechnung von  $\Delta_f H_m^\circ(\text{liq})$  für tert-Butylbenzol nach unten angegebener Gleichung benutzt, z.B. für die Reaktion (1):

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{liq})_{\text{tert-Bu-B}} = \frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{liq}) + \Delta_f H_m^\circ(\text{liq})_{1,3\text{-di-tert-Bu-B}} + \Delta_f H_m^\circ(\text{liq})_{\text{benzene}}}{2} = -(71.3 \pm 1.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Die nach derselbe Methode aus den Reaktionen (3) und (4) berechneten Bildungsenthalpien von tert-Butylbenzol und die aus den Verbrennungskalorimetrieexperimenten ermittelte Werte sind in der Tabelle 5.6 dargestellt. Man sieht, dass nach zwei verschiedenen Methoden unabhängig erhaltene Werte für  $\Delta_f H_m^\circ(\text{liq})_{\text{(tert-Butylbenzol)}}$  unter Berücksichtigung der experimentellen Fehlerbreite der Gleichgewichtsuntersuchungen sehr gute Übereinstimmung zeigen. Somit konnte der Mittelwert  $\Delta_f H_m^\circ(\text{liq})_{\text{(tert-Butylbenzol)}} = -(71,2 \pm 0,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (siehe Tabelle 5.3) für weitere thermodynamische Berechnungen, die in der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden, empfohlen werden.

In der Tabelle 5.6 sind die experimentellen, mit zwei Methoden gemessenen, Daten der Bildungsenthalpie von tert-Butylbenzol zusammengestellt und mit einigen Literaturdaten verglichen. In der Arbeit von Prosen et.al. [139] sind nur Endergebnisse für  $\Delta_f H_m^\circ(\text{liq})$  von tert-Butylbenzol ohne experimentelle Details vorhanden. Die Bildungsenthalpie von tert-Butylbenzol aus der neuen Arbeit [137] hat auch den Wert von Prosen et al. bestätigt (siehe Tabelle 5.6). Als zusätzliche Überprüfung wurde in dieser Arbeit der Wert  $\Delta_f H_m^\circ(\text{liq})$  von tert-Butylbenzol aus den Reaktionsenthalpien 1,3 und 5 berechnet.

**Tabelle 5.6:** Zusammenstellung der experimentelle Ergebnisse der Bildungsenthalpien  $\Delta_f H_m^\circ(\text{liq})$  von tert-Butylbenzol in flüssiger Phase bei 298,15 K ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

	$\Delta_f H_m^\circ(\text{liq})$	Ref.
Verbrennungskalorimetrie	$-70,7 \pm 1,2$	139
Verbrennungskalorimetrie	$-71,9 \pm 0,7$	137
Gleichgewichtsuntersuchung, R.(1)	$-71,3 \pm 0,9$	diese Arbeit
Gleichgewichtsuntersuchung, R.(3)	$-71,5 \pm 1,9$	diese Arbeit
Gleichgewichtsuntersuchung, R.(5)	$-70,6 \pm 1,6$	diese Arbeit
	$-71,2 \pm 0,5$	Mittelwert

Aus der Tabelle 5.6 sieht man, dass sich die nach zwei verschiedenen Methoden unabhängig gemessene Daten gegenseitig bestätigen.

### 5.5.2 Bewertung der Bildungsenthalpien von tert-Butylbenzol mit Hilfe der ab initio Berechnungen

Mit neuen experimentellen Daten für die Bildungsenthalpie von tert-Butylbenzol (Tabelle 5.6) wurden die bereits in der Literatur vorhandenen Werte unterstützt. In diesem Abschnitt wurde die Eignung der ab initio Methoden B3LYP und G3MP2 für die Berechnung der Bildungsenthalpie  $\Delta_f H_m^\circ(\text{liq})$  von tert-Butylbenzol getestet.

In der vorliegenden Arbeit wurden Bildungsenthalpien von tert-Butylbenzol auf der Basis von 14 isodesmsichen und homodesmischen Reaktionen berechnet (siehe Tabelle 5.7). Die mit Hilfe der G3MP2-Methode berechneten Reaktionsenthalpie und die Bildungsenthalpie  $\Delta_f H_m^\circ(\text{g}, 298,15 \text{ K})$  der Reaktionsteilnehmer aus der Literatur [74] nutzend wurden aus jeder Reaktion die Bildungsenthalpie von tert-Butylbenzol berechnet (siehe Tabelle 5.7). Der Mittelwert aus allen 14 Reaktionen beträgt  $\Delta_f H_m^\circ(\text{g}, 298 \text{ K})_{(\text{tert-Butylbenzol})} = -(23,7 \pm 1,4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Tabelle 5.7:** Ergebnisse der G3MP2 und B3LYP/6-31G(d,p) Berechnungen der Bildungsenthalpie  $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$  von tert-Butylbenzol bei 298,15 K ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Reaktion	G3MP2	B3LYP
tert-Butyl-Benzene + 10 CH <sub>4</sub> = 3 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 7 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-19,0	3,1
tert-Butyl-Benzene + 4 CH <sub>4</sub> = 3 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 3 CH <sub>3</sub> =CH-CH=CH <sub>3</sub> + 4 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-29,2	---
tert-Butyl-Benzene + 3 CH <sub>4</sub> = Toluene + 3 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-25,1	12,8
tert-Butyl-Benzene + CH <sub>4</sub> = Toluene + 2-Methyl-Propane	-26,5	-2,2
tert-Butyl-Benzene + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> = iso-Propyl-Benzene + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-24,2	-7,9
tert-Butyl-Benzene + Ethyl-Benzene = 2 iso-Propyl-Benzene	-23,0	-11,3
tert-Butyl-Benzene + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> = iso-Propyl-Benzene + Methyl-Propan	-24,3	-15,8
tert-Butyl-Benzene + CH <sub>4</sub> = Ethyl-Benzene + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-24,7	-0,9
tert-Butyl-Benzene + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> = Propyl-Benzene + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-24,7	-2,2
tert-Butyl-Benzene + 6 CH <sub>4</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + 3 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 4 C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-19,7	-25,1
tert-Butyl-Benzene = 3 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + 2 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-23,1	-73,3
tert-Butyl-Benzene = Butyl-Benzene	-22,8	-2,8
tert-Butyl-Benzene = sec-Butyl-Benzene	-22,0	6,2
tert-Butyl-Benzene = iso-Butyl-Benzene	-23,2	10,5
<b>Mittelwert</b>	<b>-23,7±1,4</b>	<b>-</b>

Aus diesem Wert und aus der Literatur verfügbaren [141,145,146] (siehe Tabelle 5.3) Werten für die Verdampfungsenthalpie kann nach der Gl. 5.10 die Bildungsenthalpie in flüssiger Phase berechnet werden:

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{liq}) = \Delta_f H_m^\circ(\text{g})_{\text{G3MP2}} - \Delta_l^\circ H_m \quad (5.8)$$

Die aus der Gl. 5.8 ermittelte Bildungsenthalpie von tert-Butylbenzol  $\Delta_f H_m^\circ(\text{liq}) = -(71,2 \pm 1,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  weist sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert (Verbrennungskalorimetrie und Gleichgewichtsuntersuchung)  $\Delta_f H_m^\circ(\text{liq}) = -(71,2 \pm 0,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  auf (siehe Tabelle 5.6). Im Gegensatz zur G3MP2 Methode zeigten DFT-Berechnungen für  $\Delta_f H_m^\circ(\text{g}, 298,15\text{K})_{(\text{tert-Butylbenzol})}$  eine sehr große Datenstreuung über  $80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (siehe Tabelle 5.7). Die ähnliche Streuung wurde auch bei der Berechnung mit den B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-311G(d,p) und B3LYP/6-311+G(3df,2p) Methoden in der Arbeit [13] beobachtet. Die in der Arbeit [140] angegebenen Werte liegen im Bereich von -7 bis 81 kJ/mol, was sich wesentlich sowohl von den G3MP2-Berechnungen als auch von den experimentellen Daten unterscheidet.

Die G3MP2-Methode zeichnete sich nicht nur für die Berechnung der Bildungsenthalpien von einzelnen Substanzen, sondern auch für die Abschätzung der Reaktionsenthalpien und Gleichgewichtskonstanten in flüssiger Phase als gute Methode aus. Dagegen beschreiben die DFT-Methoden Gleichgewichtskonstanten auf dem gleichen

Niveau wie G3MP2, aber für die Berechnung der Bildungsenthalpien sind sie nicht geeignet.

## 6 Mizellbildungsenthalpien und kritische Mizellbildungskonzentrationen von oberflächenaktiven ionischen Flüssigkeiten

### 6.1 Einleitung

Ionische Flüssigkeiten ziehen schon seit langem das Interesse auf sich. Ein Aspekt der Untersuchung der Eigenschaften dieser neuen Stoffgruppe „ionische Flüssigkeiten“ (IL) ist die Frage, inwieweit sie im mizellaren Zustand katalytische Eigenschaften zeigen. Neben den bekannten thermodynamischen Untersuchungen an ionischen Flüssigkeiten werden in neuester Zeit Untersuchungen auf molekularer Ebene durchgeführt. Ein Beispiel dafür ist das Aggregationsverhalten von Imidazoliumsalzen in wässrigen Lösungen. Diese Studien sollen den Weg zur Schaffung von Nanostrukturen in „green solvents“ öffnen.

Die Entwicklung effizienterer, d.h. energie-, kosten- und rohstoffsparender katalytischer Prozesse gehört heute zweifellos zu den bedeutendsten Zukunftsaufgaben der Chemie. Rasante Fortschritte besonders in der homogenen Katalyse haben zu der Entdeckung einer großen Zahl von hochselektiven und -aktiven Katalysatoren geführt. [147] Die exakt definierte Ligandensphäre niedermolekularer Metallkomplexe erleichtert es z. B. über moderne, kombinatorische Ansätze [148,149] zu maßgeschneiderten, optimierten Systemen zu gelangen. In der industriellen Praxis dominieren dennoch bis heute heterogene Katalysatoren. Der Hauptgrund dafür liegt in der homogenen Katalyse selbst. In der Praxis erweist sich die Abtrennung des Katalysators vom Produkt als problematisch. Die Suche nach Ansätzen, die Vorteile der klassischen homogenen und heterogenen Katalyse, hohe Aktivität und Selektivität auf der einen, problemloses Katalysatorrecycling auf der anderen Seite, erfolgreich kombinieren zu können, hat sich daher in den letzten Jahren zu einem aktiven Forschungsgebiet entwickelt [150].

Der bis jetzt mit Abstand kommerziell erfolgreichste Weg zur Kombination homogener und heterogener Reaktionsdurchführung ist allerdings in der Zweiphasen-Katalyse [151,152] zu sehen, bei der der homogene Katalysator in einer mit der Produktphase nicht mischbaren zweiten Phase gelöst und dadurch gewissermaßen immobilisiert ist. Die Produkte lassen sich durch einfaches Dekantieren abtrennen. Auf dieses elegante Verfahren soll im folgenden Abschnitt näher eingegangen werden.

#### 6.1.1 Zweiphasenkatalyse

Das Grundprinzip der Zweiphasenkatalyse basiert auf der Verwendung eines Katalysatorsystems, das nur in einer Phase eines Zweiphasengemisches löslich ist. Die Produkte können nach der Reaktion in einfacher Weise über die zweite Phase abgetrennt werden, während die Katalysatorphase mit dem idealerweise unverändert vorliegenden, definierten Katalysatorkomplex erneut verwendet werden kann [151,152].

Nach der Reaktionsführung lassen sich drei grundsätzliche Fälle unterscheiden:

- Die Produkte bilden während der Reaktion die zweite Phase.
- Die Reaktion erfolgt in homogener Phase. Ein nach der Reaktion zugegebenes Lösemittel extrahiert selektiv Edukte und Produkte, nicht jedoch das Katalysatorsystem.
- Es werden zwei Lösemittel mit Mischungslücke verwendet, wobei der Katalysator in der einen, die Produkte in der anderen Phase löslich sind.

Obwohl in der Literatur als Katalysatorphase eine große Zahl unterschiedlicher Lösemittel erprobt wurden, u.a. fluorierte Phasen [153], ionische Flüssigkeiten [154] und superkritische Fluide [155], bleibt die wässrige Zweiphasenkatalyse [151,152] zweifellos die kommerziell attraktivste Variante. Wasser als Reaktionsmedium zeichnet sich dabei durch einen konkurrenzlos niedrigen Preis, Umweltverträglichkeit und durch eine Reihe von verfahrenstechnischen Vorteilen aus.

In den letzten Jahren wurden verschiedene Strategien zur Lösung des Problems der Zweiphasenkatalyse und alternativer Lösungsmittel vorgestellt, die allerdings bis jetzt noch nicht kommerzialisiert werden konnten. Beispiele umfassen den Einsatz von Löslichkeitsvermittlern [156] (Tenside, Cosolvenzien) und die Entwicklung amphiphiler Liganden sowie so genannter „smart ligands“, die ein temperaturabhängiges Löslichkeitsverhalten aufweisen. [156,158]

Ein viel versprechendes neues Konzept zur Weiterentwicklung der Zweiphasenkatalyse ist die mizellare Katalyse unter Verwendung löslicher, amphiphiler Makroliganden.

### 6.1.2 Mizellare Katalyse

In einem Übersichtsartikel unterschied *Morawetz* bereits 1969 drei Grundformen der mizellaren Katalyse[159]

- Das Tensid (bzw. ein amphiphiles Reagens) bildet die Mizelle und wird in der Reaktion umgesetzt.
- Wechselwirkungen zwischen der Mizelle und den Reaktanten beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit.
- Die Mizelle trägt katalytisch aktive Gruppen und fungiert als Katalysator.

Die in vielen Fällen beobachtete Beeinflussung der Geschwindigkeit organischer Reaktionen und deren Verlauf durch die Anwesenheit von Mizellen, wird in der Literatur mit folgenden Faktoren erklärt: [160]

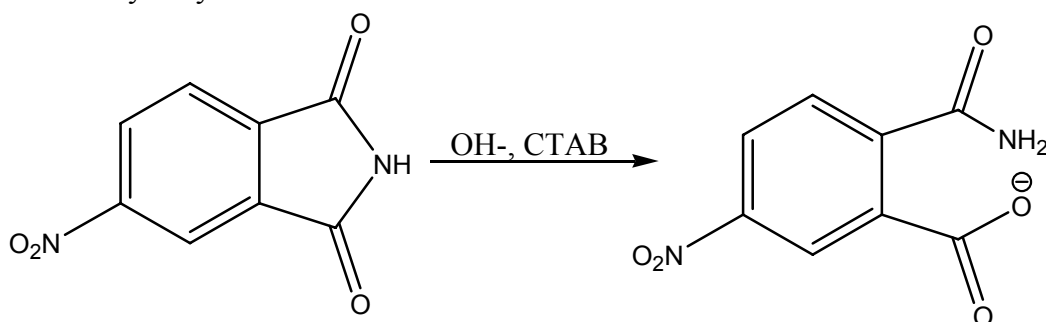
- a) Die Dielektrizitätskonstante in mizellaren Lösungen ist kleiner als im Wasser, was einen Lösungseffekt hervorruft. An der Mizelloberfläche reichern sich eine oder mehrere Komponenten an, so dass ein Polarisationsgradient entsteht.
- b) Der Übergangszustand kann durch die Wechselwirkung mit den polaren Kopfgruppen stabilisiert werden.
- c) Die Reaktionspartner sind durch die Wechselwirkung mit der Mizelloberfläche oder durch ein Eindringen in die Mizelle selbst höher konzentriert als in der umgebenen Wasserphase. Die oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (*cmc*) durch Selbstorganisation gebildeten Aggregate stellen gewissermaßen Nanoreaktoren für den effizienteren Verlauf organischer Reaktionen in der wässrigen Bulkphase dar. Hydrophobe Substrate werden dabei schon von kleinen Tensidmengen (sofern nur die *cmc* überschritten ist) wirkungsvoll solubilisiert.

Während sich die Mehrzahl der in der Vergangenheit publizierten Arbeiten auf den oben dargestellten Fall b) beziehen, entspricht Fall c) der herkömmlichen metallorganischen Katalyse unter Tensidzusatz. Im Fall a) können die Mizellen auch als Phasentransferkatalysatoren für die Reaktionen, die normalerweise im wasserfreien Medien ablaufen, in einem wässrig-organischen System verwendet werden. So lassen sich z.B. Alkylbromide in Gegenwart geringer Mengen CTAB mit einer Alkalicyanidlösung in die entsprechende Nitrile überführen [161].

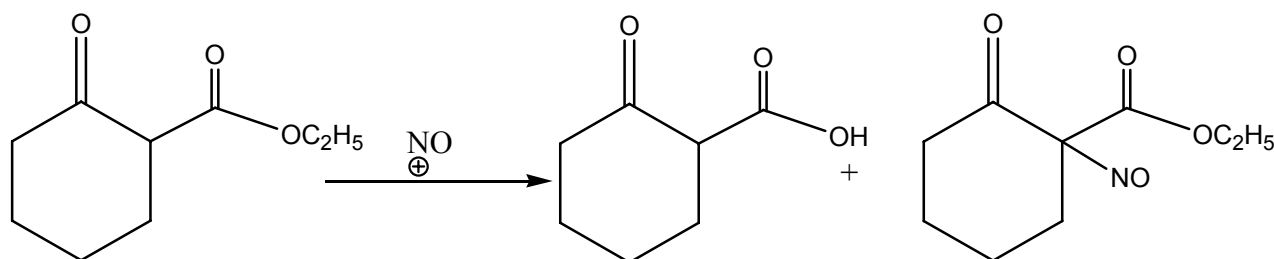
Ein anschauliches Beispiel für eine positive Beeinflussung von Aktivität und Selektivität einer Übergangsmetall-katalysierten Reaktion durch mizellare Effekte bietet die von *Oehme* [160] intensiv untersuchte rhodiumkatalysierte, enantioselektive Hydrierung verschiedener Enamidsubstrate. Im reinen Wasser verläuft die Reaktion mit geringen Aktivitäten und der mittelmäßigen Ausbeute der optisch aktiven Isomeren. Der Zusatz niedermolekularer oder polymerer Tenside führt dank der Substratsolubilisierung in den Mizellkernen zu einer deutlichen Aktivitätssteigerung. Darüber hinaus werden deutlich verbesserte Enantioselektivitätswerte erzielt, die in manchen Fällen sogar über denen von Methanol liegen.

Einige Beispiele für in mizellaren Lösungen verlaufende Reaktionen [160].

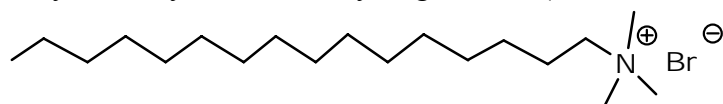
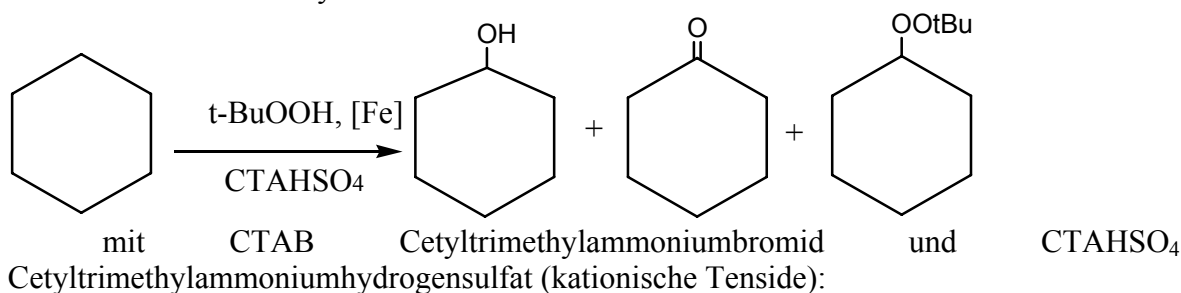
- Hydrolyse von Phthalsäurederivaten



- Hydrolyse und Nitrosylierung in wässriger Mizelllösung



- Oxidation von Cyclohexan im mizellaren Medium

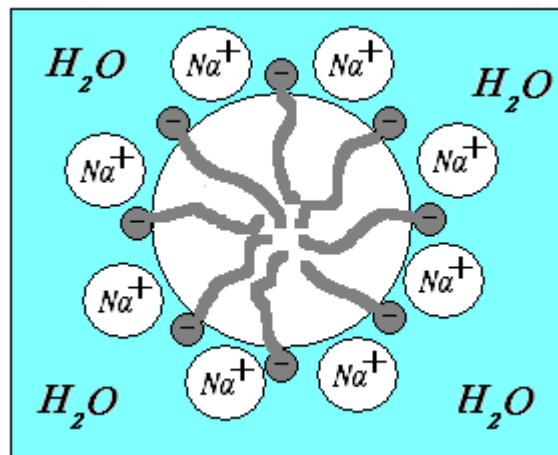


Ähnlich wie im Fall von Mizellen in Lösung adsorbieren die Tensid-Aggregate gelöste Substanzen in ihrem hydrophoben Inneren, das aus Alkylketten gebildet wird. In der Arbeit [162] wird die saure Hydrolyse von Trimethyl-ortho-benzoat in Anwesenheit von katalytisch aktiven Natriumdodecylsulfat (NaDoS)-Aggregaten betrachtet. Die Aggregate haben katalytische Aktivität, vergleichbar mit der von NaDoS-Mizellen. Der Unterschied zur mizellaren Katalyse besteht darin, dass die Konzentration des Tensids wesentlich geringer ist als die *cmc* und dass die Aggregate sich nicht nur in der Lösung befinden, sondern auch im adsorbierten Zustand auf porösem, aktiviertem Aluminium-

Oxid-Pulver. Das Reaktionsprodukt wird in den Aggregaten adsorbiert und das Reaktionsgleichgewicht in Richtung Produkt verschoben.

### 6.2 Theoretische Grundlagen

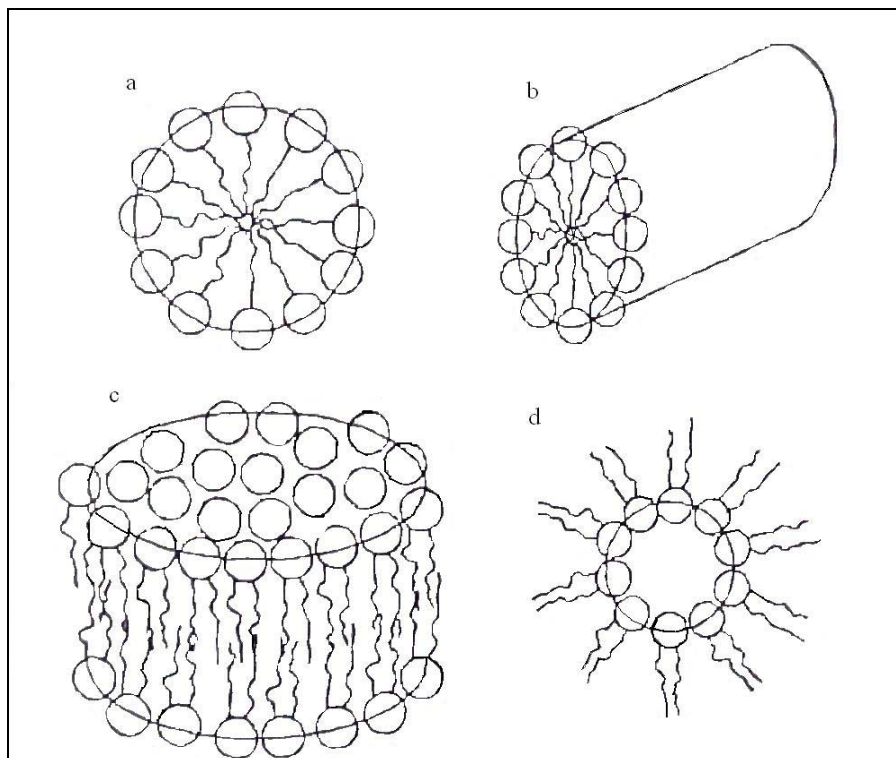
Mizellen (von lat. mica = Klümpchen, kleiner Bissen), auch Assoziationskolloide genannt, sind Aggregate (Assoziante) aus amphiphilen Molekülen bzw. grenzflächenaktiven Substanzen, die sich in einem Dispersionsmedium (meist Wasser) spontan zusammenlagern [163]. Dieser Vorgang wird Selbstaggregation genannt. Mizellen bilden sich ab einer bestimmten Stoffkonzentration (sog. *cmc*, critical micelle concentration) aufgrund der Neigung der Tenside zur Phasentrennung. Das bedeutet, die hydrophilen Teile (Köpfe) der Tensidmoleküle richten sich zu den angrenzenden Wassermolekülen aus, wogegen die hydrophoben Teile (Schwänze) sich zusammen lagern und somit eine eigene Phase bilden (siehe Abb. 6.1). Eine solche Mizelle hat typischerweise eine Größe von wenigen Nanometern, zum Beispiel ca. 4 nm für eine NaDoS-Mizelle in Wasser und enthält etwa 70 Moleküle.



**Abbildung 6.1:** Mizelle in Wasserlösung

Grundsätzlich kennt man kugelförmige, stäbchenförmige, diskusförmige Mizellen. Mizellen, bei denen die Köpfe nach innen gerichtet sind, nennt man inverse Mizellen (siehe Abb. 6.2). Unabhängig von dem Molekülbau der Tenside ist die Mizellgeometrie auch von der Tensidkonzentration und vom Lösungsmittel sowie von Zusatzkomponenten abhängig. Beispielsweise bilden sich inverse Mizellen in apolaren Lösungsmedien wie Benzen, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan, wobei die hydrophoben Teile (Kohlenwasserstoffketten) des Tensidmoleküls erwartungsgemäß nach dem Prinzip gleich zu gleich nach außen gerichtet sind.

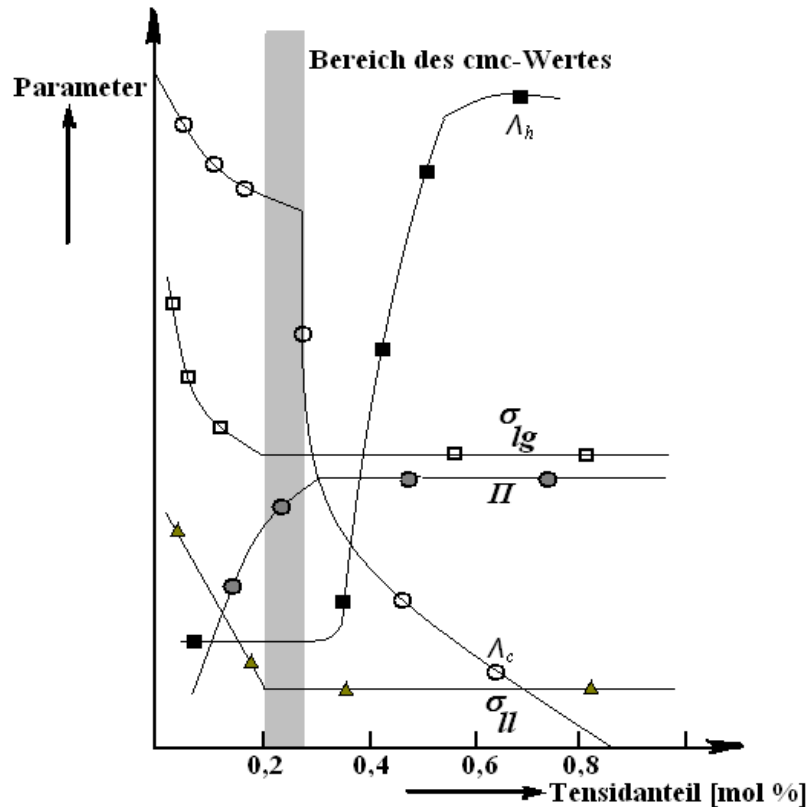




**Abbildung 6.2:** Mizellstrukturen von Mizellkolloiden: (a) Kugelmizelle im fluiden Zustand, (b) Stäbchenmizelle im fluiden Zustand, (c) Diskenmizelle im fluiden Zustand, (d) Inverse Kugelmizelle im fluidem Zustand

Die Mizellbildung ist selbst als Assoziationsprozess, besser Aggregationsprozess, aufzufassen. Dem Mizellbildungsprozess liegt ein thermodynamisches Gleichgewicht zugrunde. Die treibende Kraft zur Mizellbildung ist die Freisetzung von Wassermolekülen, die zuvor mit den Tensidmolekülen assoziiert waren, wodurch die Entropie zunimmt. Dabei spielen die Wechselwirkungen zwischen den hydrophoben Molekülanteilen die primäre Rolle. Aber auch der Ladungs- und Hydrationszustand der Kopfgruppen ist wichtig.

Wenn die Mizellbildung erfolgt, zeigen folgende physikalisch-chemische Parameter im Gebiet der kritischen Mizellbildungskonzentration eine überwiegend sprunghafte Änderung: osmotischer Druck, Ober- und Grenzflächenspannung, Viskositätskoeffizient, Dichte, Brechungsindex, Lichtstreuung, Ultraschalabsorption, sowie das spektrale Verhalten beim Einsatz von Farbstoffen. Auf der drastischen Änderung o.g. Eigenschaften beruhen experimentelle Methoden der Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration ( $cmc$ ). Aus praktischen Gründen werden die Äquivalentleitfähigkeit und die Messung der Oberflächenspannung am häufigsten zur Ermittlung der  $cmc$  verwendet (siehe Abb. 6.3).



**Abbildung 6.3:** Typischer Verlauf ausgewählter physikalisch-chemischer Parameter Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda_c$ , Hochfrequenzleitfähigkeit  $\Lambda_h$ , Oberflächenspannung  $\sigma_{lg}$ , Grenzflächenspannung  $\sigma_{II}$ , osmotischer Druck  $\pi$  in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration im Bereich der kritischen Mizellbildungskonzentration [163]

Folgende Faktoren haben wesentlichen Einfluss auf die *cmc*:

- Art des Dispersionsmittels (Wasser, Benzen, Glycerol)
- chemischer Aufbau der hydrophylen Kopfgruppe
- chemischer Aufbau und Kettenlänge der hydrophoben Gruppe
- sterische Verhältnisse in der hydrophoben Kohlenwasserstoffkette (verzweigt, unverzweigt)
- Wertigkeit und Art der Gegenionen in den Kopfgruppen von ionischen Tensiden
- Wertigkeit und Art des zugesetzten Grundlektrolyten und dessen Ionenstärke

Zu der Thermodynamik der Mizellbildung wird von zwei verschiedenen Vorstellungen ausgegangen. Das so genannte Assoziationsmodell beschreibt die Mizellbildung als einen Assoziationsprozess. In diesem Fall wird dieses Gleichgewicht thermodynamisch durch die Assoziationskonstante  $K_A$  quantitativ beschrieben. Daher wird in der Literatur auch von Massenwirkungsmodell gesprochen. Das Massenwirkungsmodell geht von einer schrittweise ablaufenden Aggregation der Tensidmoleküle aus. Dabei ist jeder Schritt reversibel, z.B. für anionische Tenside: [164]



Dabei bekommt man eine Mizelle mit Aggregationszahl  $n$  und Netto-Ladung  $z$  ( $z=n-m$ ). Für kationische Tenside ist die Ladung umgekehrt, für nicht ionische Tenside gilt  $m=z=0$ .

Berechnet wird die Gleichgewichtskonstante  $K_A$  des Aggregationsprozesses, welche zur Mizellbildung führt,

$$K_A = \frac{a_m}{a_s^n \cdot a_M^m} \quad (6.2)$$

mit  $n$  Assoziationszahl.

Die molare freie Standardenthalpie der Mizellbildung ergibt sich durch

$$\Delta G_m = -1/n \cdot RT \ln K \quad (6.3)$$

Bei der  $cmc$   $a_s = a_M = a_{cmc}$  bekommt man Gl. (6.4)

$$\Delta G_m = RT[(1 + m/n) \cdot \ln a_{cmc} - 1/n \cdot \ln a_m] \quad (6.4)$$

Eine andere thermodynamische Vorgehensweise ist das so genannte Phasenseparationsmodell. Bei diesem werden die Mizellen als neue Phase oder besser Mikrophase behandelt.

Diese Betrachtungsweise bringt uns in Konflikt mit der makroskopischen Definition der Phasen im Sinne des Phasengesetzes nach W. Gibbs. Makroskopisch sind die Mizellen mit unseren Augen nicht zu erkennen. Nur der Lichtstrahl kann die Mizellen als Heterogenitäten in der sonst optisch klaren Tensidlösung wahrnehmen. Daher sollte man bei den Mizellen immer von Mikrophasen sprechen.

Im Sinne einer thermodynamischen Vorgehensweise werden bei dem Phasenseparationsmodell die Mizellen als neue Mikrophase behandelt, welche sich im Gleichgewicht mit der wässrigen Lösung der Einzelmoleküle befindet. Unter Gleichgewichtsbedingungen sind dann die chemischen Potentiale der Tensidmoleküle in der wässrigen Phase ( $\mu_W$ ) und in der Mizellphase ( $\mu_M$ ) gleich. Das Phasenseparationsmodell geht von der Entstehung einer neuen Phase im Prozess der Mizellbildung aus. Diese Mikrophase steht im Gleichgewicht mit der Tensidlösung, in welcher die Einzelmoleküle gelöst sind. Unter den thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen sind die chemischen Potentiale der Tensidmoleküle in der wässrigen Phase ( $\mu_W$ ) und in der Mizellphase ( $\mu_M$ ) gleich. Das chemische Potenzial  $\mu_M$  muss, entsprechend den thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen, konstant sein. Das chemische Potenzial  $\mu_W$  ist formulierbar als Summe des chemischen Potentials  $\mu_W^0$  des reinen Stoffes und des konzentrationsabhängigen Terms  $RT \ln x_T$ , wobei  $x_T$  den Molenbruch der Tensideinzelmoleküle im Wasser darstellt:

$$\mu_M = \mu_W^0 + RT \ln x_T \quad (6.5)$$

$$\Delta \mu_M = \mu_M - \mu_W^0 = RT \ln x_T \quad (6.6)$$

Aus Gleichung 6.5 folgt, dass mit steigender Tensidkonzentration der Ausdruck auf der rechten Seite zunimmt, bis die Ausdrücke auf beiden Seiten gleich groß sind. Die Konzentration an Einzelmolekülen entspricht unter diesen Bedingungen der kritischen Mizellbildungskonzentration. Diese kann nicht mehr größer werden, wenn die Gleichgewichtsbedingungen erfüllt sind. Dies bedeutet praktisch, dass sämtliche Tenside zur Mizellbildung verwendet werden müssen.

Beide Beschreibungen des Mizellbildungsprozesses führen zu folgenden Gleichungen, wenn die Aggregationszahl  $n$  groß genug ist [164]:

$$-\Delta H_m = RT^2 \left( 1 + \frac{m}{n} \right) \left[ \frac{d \ln cmc}{dT} \right] \quad (6.7)$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (6.8)$$

$$-\Delta H_m = RT^2 \left[ \frac{d \ln cmc}{dT} \right] \quad (6.9)$$

$$\Delta G_m = -RT \ln(cmc) \quad (6.10)$$

mit

n	Aggregationszahl
cmc	kritische Konzentration der Mizellbildung
T	Temperatur in Kelvin
R	universelle Gaskonstante
$\Delta H_m$	Mizellbildungsenthalpie
$\Delta G_m$	Freie Enthalpie der Mizellbildung
$\Delta S_m$	Entropie der Mizellbildung
m	Anzahl der Gegenionen

Die Gleichungen (6.7) und (6.8) beschreiben den Mizellbildungsprozess insgesamt und sind für ionische Tenside geeignet. Wenn die Dissoziation von ionischen Tensiden nicht berücksichtigt ist, d.h. es wird  $m=0$  angenommen, ergeben sich vereinfachte Gleichungen (6.9) und (6.10). Diese Gleichungen beschreiben auch nicht ionische Tenside.  $m$  ist aus Leitfähigkeitsmessungen zu bestimmen. In dieser Arbeit wurde  $m$  nicht ermittelt und für die Berechnung wurden vereinfachte Gleichungen bezogen.

Die Kenntnis der Mizellbildungsenthalpie und der cmc ergeben auch die Mizellbildungsentropie, die bekanntlich bei Strukturbildungsprozessen eine wichtige Rolle spielt.

Beide Modelle sind in der Lage die Mizellbildung durch thermodynamische Eigenschaften zu erklären: mit Überschreiten der kritischen Mizellbildungskonzentration bilden sich Aggregate, unterhalb dieser keine. Für die theoretische Berechnung der cmc-Werte wurden beide Modelle unter den bereits angedeuteten Bedingungen modifiziert.

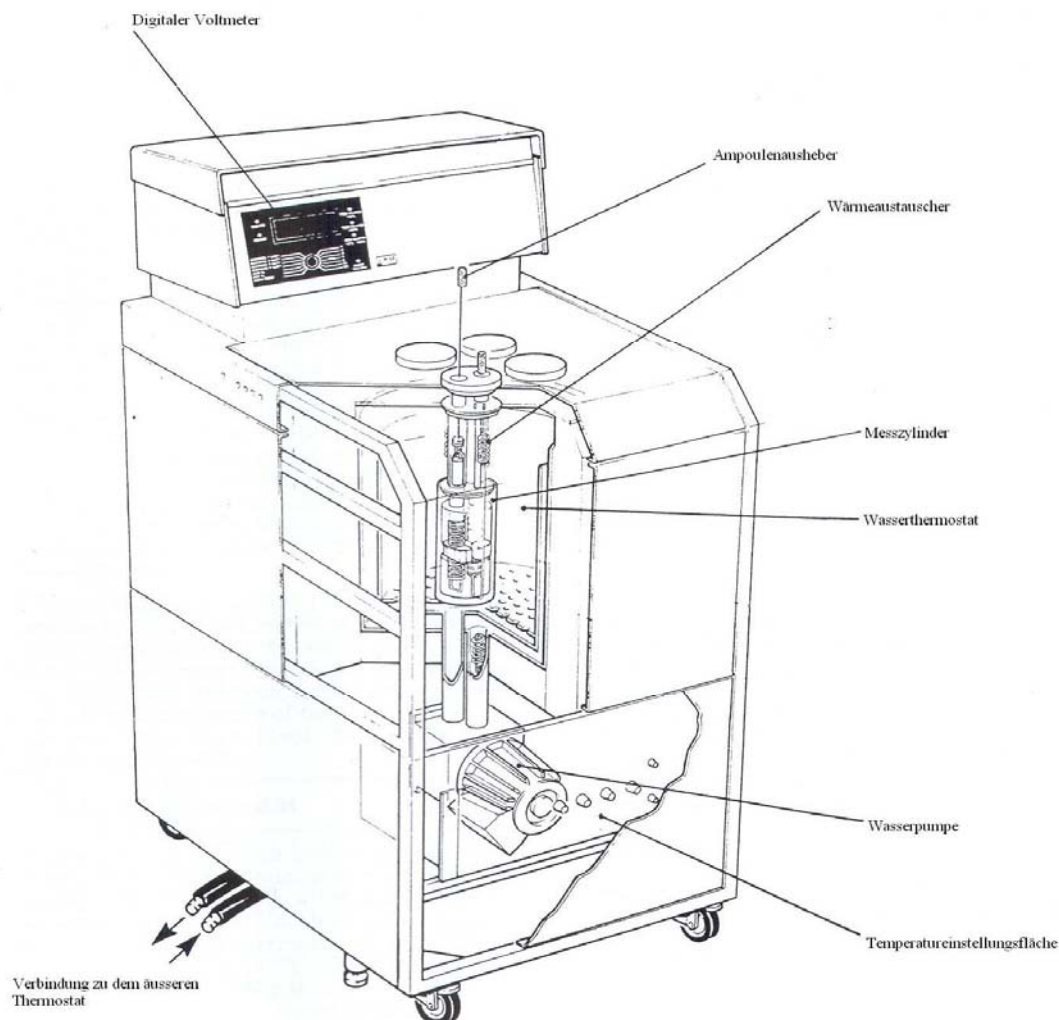
Eine der Eigenschaften der Tenside ist die Krafft-Temperatur (Krafft-Punkt). Der Krafft-Punkt ist die Temperatur, bei der die vollständige Auflösung des Bodenkörpers des ungelösten Tensids infolge der einsetzenden Mizellbildung stattfindet. Wenn ein Tensidmolekül schwer löslich ist, liegt seine Sättigungskonzentration bei bestimmten Temperaturen unterhalb der cmc-Werte. Die Mizellbildung ist unter solchen Bedingungen nicht möglich. Unterhalb der Krafft-Temperatur ist also die Lösung aus Lösungsmittel und Tensid als Suspension mit einem schwerlöslichen Stoff zu sehen. Die Löslichkeit eines jeden Tensides zunimmt mit steigender Temperatur, so dass auch die Sättigungskonzentration ansteigt und bei definierten Temperaturen (Krafft-Temperatur) werden auch die cmc-Werte erreicht [163].

### 6.3 Bestimmung der cmc und der Mizellbildungsenthalpie mittels Titrationskalorimetrie

Neben den oben beschriebenen Methoden (siehe Abschnitt 6.2) zur Messung der cmc hat sich die Titrationskalorimetrie als ebenfalls geeignete Vorgehensweise erwiesen. Aus diesen Messungen erhält man neben der cmc unmittelbar die Mizellbildungsenthalpie und kann die Daten anhand der im vorigen Abschnitt beschriebenen Gleichungen auf interne Konsistenz prüfen. Dies ist ein wesentlicher Vorteil gegenüber den anderen Methoden.

## 6.4 Apparatur und Handhabung

Die Messungen wurden am Mikrokalorimeter Thermometrics 2277 Thermal Activity Monitor (TAM) mit einer Titrationseinheit der Serie 2250 ausgeführt (Abb. 6.4) [165].



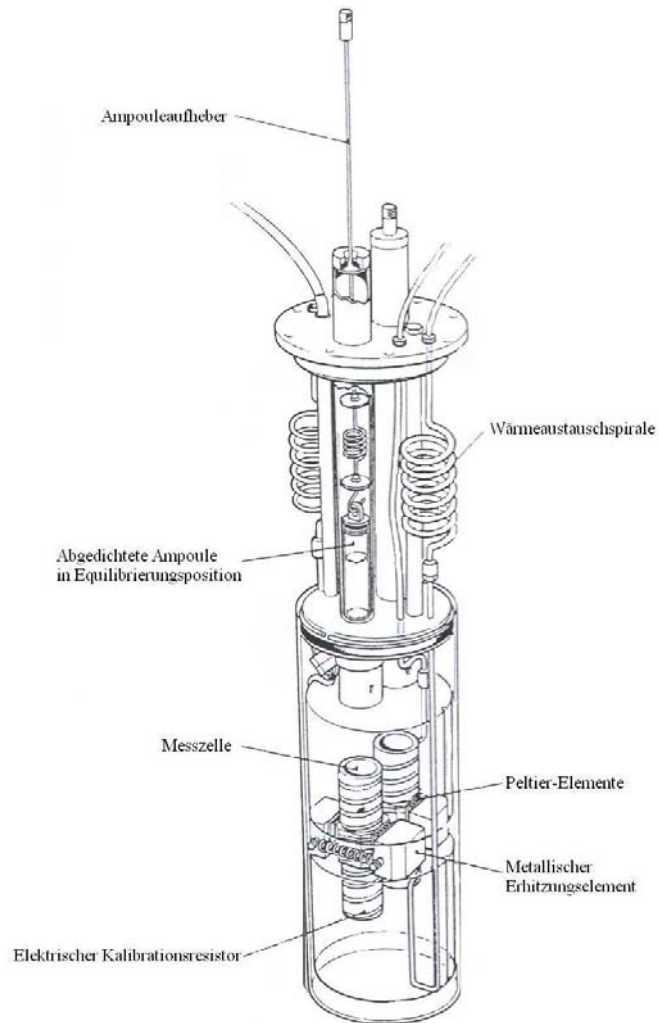
**Abbildung 6.4:** Kalorimeter TAM 2207

Der Messzylinder befindet sich in einem thermostatierten Wasserbad. Im Messzylinder befinden sich zwei Zellen (Mess- und Referenzzelle), in die jeweils eine Ampulle eingesetzt wird. Die Wärmeübertragung zwischen den Ampullen und dem Wasserbad läuft über Peltier-Elemente, die ein Signal proportional zum Wärmestrom liefern. Eine Differenzschaltung der Signale aus Mess- und Referenzzelle vermindert den Einfluss äußerer Störungen.

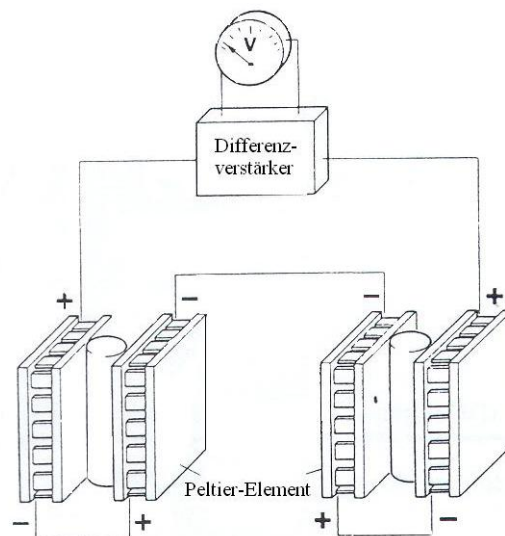
Die Mischungen wurden gravimetrisch in einer SARTORIUS-Analysenwaage mit einer Genauigkeit von 0,0001 g hergestellt. Zwischen den Messungen wurde die Titrationseinheit entnommen, mit Wasser oder Methanol (falls EAN als Lösungsmittel verwendet wurde) gespült, anschließend nochmals mit Aceton gesäubert und getrocknet.

Der Titrationsprozess läuft in folgender Weise ab. In der Ampulle der Titrationseinheit, die ein Volumen von 20 ml hat, befindet sich reines Lösungsmittel oder eine Lösung mit einer Konzentration unterhalb der *cmc*. Eine Lösung mit einer Konzentration der oberflächenaktiven Flüssigkeit oberhalb der *cmc* wurde als Titrant aus

einer 1000- $\mu$ l HAMILTON-Spritze über eine Metallkapillare (Länge 1m, Innendurchmesser 0,2 mm) mittels einer LUND-Pumpe in Titrationsschritten von 25  $\mu$ l und 50  $\mu$ l in das Lösungsmittel (Titrand) hinzutitriert.



**Abbildung 6.5:** Messzylinderkombination im Kalorimeter



**Abbildung 6.6:** Schematische Darstellung der Peltier-Elemente und Doppel-Messprinzip

Während des Titrationsprozesses zerfallen zunächst die Mizellen aus der hinzu titrierten Lösung, wodurch die Konzentration des Tensides im Titranden ansteigt. Nach

Erreichen der *cmc* im Titranden stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Mizellzerfalls- und Mizellbildungsvorgang ein. Neben dem Zerfall der Mizellen erfolgt sowohl unterhalb der *cmc* als auch oberhalb der *cmc* noch eine Verdünnung der hinzutitrierten Lösung. Beide Prozesse liefern einen Enthalpiebeitrag und führen zu einem Kurvenverlauf der Form (Abb. 6.7) für das Signal am TAM.

Solange die hinzutitrierte Probe unterhalb der *cmc* verdünnt wird, setzt sich der Wärmeeffekt  $Q_1$  gemäß

$$Q_1 = Q_{\text{dil M}} + Q_{\text{dem}} + Q_{\text{dil m}} \quad (6.11)$$

aus den Anteilen Verdünnung der Mizellen  $Q_{\text{dil M}}$ , Energie der Zerfalls der Mizellen  $Q_{\text{dem}}$  und Verdünnung der nicht mizellierten Moleküle  $Q_{\text{dil m}}$  zusammen. Nach Überschreitung der *cmc* beobachtet man den Wärmeeffekt  $Q_2$

$$Q_2 = Q_{\text{dil M}} + Q_{\text{dem}} + Q_{\text{mic}} + Q_{\text{dil m}} \quad (6.12)$$

$$Q_2 = Q_{\text{dil M}} + Q_{\text{dil m}} \quad (6.13)$$

die sich aus der Verdünnung der Mizellen und der Verdünnung der nicht mizellierten Moleküle ergibt. Aus dem Kurvenverlauf sind sowohl die *cmc* als auch die Enthalpie der Mizellbildung ermittelbar. Als *cmc* wird die Konzentration der Lösung am Wendepunkt der Kurve genommen, die Enthalpie der Mizellbildung ergibt sich aus der Differenz der Wärmeeffekte bei der *cmc*.

$$Q_{\text{dem}} = -Q_{\text{mic}} = \Delta H_{\text{mic}} = Q_1 - Q_2 \quad (6.14)$$

Die Bestimmung dieser Werte erfolgt unter Zuhilfenahme der Extrapolation der Kurvenzüge von  $Q_1$  und  $Q_2$  gemäß Abb. 6.8. und 6.9.

Der Wärmeeffekt pro Schritt wird automatisch mit dem Programm „Digitam“ als Integral

$$q_{\text{Schritt}} = \int P dt \quad (6.15)$$

mit  $P$  als Leistungssignal vom Kalorimeter, erzeugt durch Spannungsdifferenz wegen in der Messzelle ablaufender thermischen Prozesse, in  $\mu\text{Watt}$  und  $t$  als Dauer der Periode in s, innerhalb der ein Titrationsschritt vollständig abläuft.

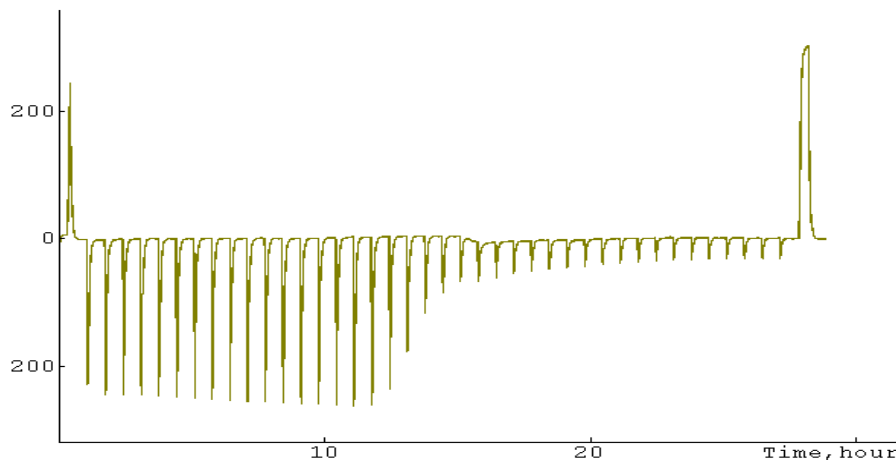
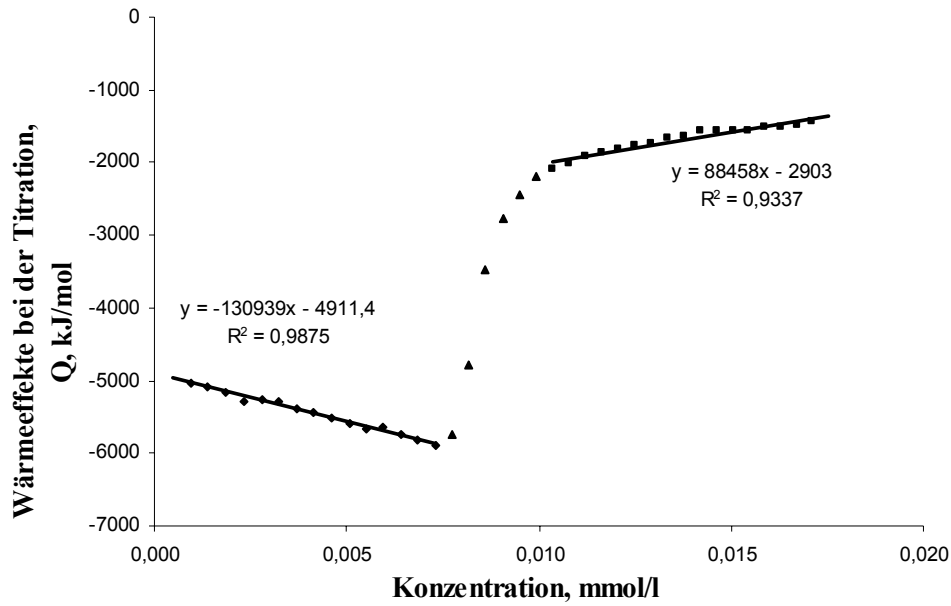
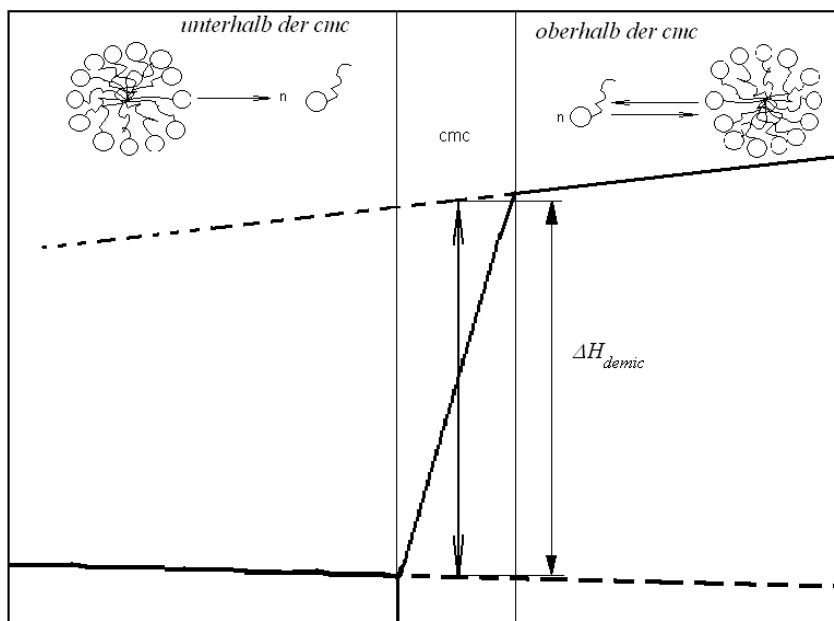


Abbildung 6.7: Signal als Funktion des Titrationsschritts (Leistungs-Zeit-Abhängigkeit)



**Abbildung 6.8:** Wärmeeffekt als Funktion der Konzentration im Titranden (Lösungen) für das System Natriumdodecylsulfat–H<sub>2</sub>O



**Abbildung 6.9:** Ermittlung der Enthalpie des Demicellisierungsprozesses und des *cmc*-Wertes unter Nutzung der Extrapolation der Kurvenzüge

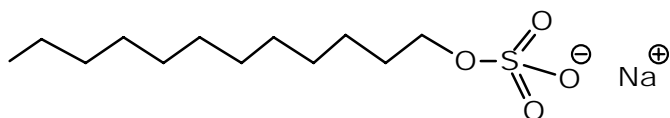


## 6.5 Background-Messungen

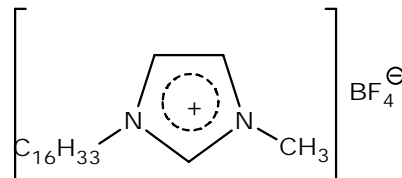
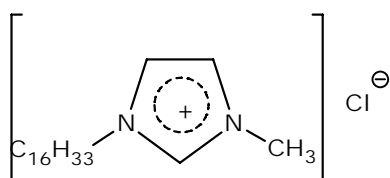
Background-Messungen mit dem Kalorimeter dienen dem Zweck, Wärmeeffekte zu ermitteln, die zusätzlich zum gesuchten Prozess auftreten, beispielsweise, ob eine Verschleppung von Wärme von außerhalb des Thermostaten beim Fluss des Titranden durch die Titrationskanüle erfolgt. Eine Background-Messung erfolgte hier so, dass der Titrant in gleicher Konzentration wie der Titrand hinzu titriert wurde. Die Messungen zeigen, dass der Effekt sehr klein ist. Er wurde als Mittelwert über die Background-Messreihe in die Messung eingerechnet. Außerdem ist die interessierende Größe (Mizellbildungsenthalpie) durch Subtraktion zu berechnen, so dass auf beiden Seiten (unter- und oberhalb der *cmc*) der gleicher Beitrag abgezogen wird. Der Background spielt für die Bestimmung des gesuchten Wertes keine Rolle.

## 6.6 Messergebnisse

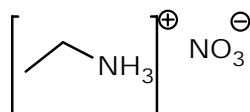
Zum Test der Methode wurden Messungen am bekannten System Natriumdodecylsulfat (NaDoS) und Wasser vorgenommen. Für NaDoS liegen Vergleichsmessungen vor, aus denen sowohl die *cmc* als auch die Enthalpie der Mizellbildung hervorgehen.



Als zu untersuchende ILs dienen zunächst C<sub>16</sub>MIMCl und C<sub>16</sub>MIMBF<sub>4</sub>



und als Lösungsmittel Wasser und Ethylammoniumnitrat (EAN)



NaDoS stammte von Fluka (CAS 151-21-3, 50 g, Reinheit  $\geq 99\%$  (GC)), EAN von Io-Li-Tec. EAN wurde auch im Zusammenhang mit dieser Arbeit am Institut nach der Methode von Fennel [166] synthetisiert.

C<sub>16</sub>MIMCl wurde nach der Vorschrift von Kunz [167] synthetisiert. C<sub>16</sub>MIMBF<sub>4</sub> wurde nach der Anleitung von Holbrey [168] hergestellt. Anschließend erfolgte die Trocknung bei 37°C unter einem reduzierten Druck über einen Zeitraum von 7 Tagen. Die Restfeuchte wurde mittels Karl-Fischer-Titration (KFT) bestimmt. Von der Probe bzw. den Ausgangsreagenzien wurde ein NMR-Spektrum erstellt.

### 6.6.1 Experimentelle Daten für das System NaDoS und Wasser

Wie es schon erwähnt wurde, sind die Messungen am System NaDoS-Wasser durchgeführt worden, um die Eignung des Kalorimeters für Studien der Mizellbildungsprozesse zu testen.

Dieses System wurde im Temperaturbereich von 283K bis 323K untersucht. Bei jeder Temperatur wurden Experimente jeweils dreimal durchgeführt. Es ergaben sich folgende Kurvenverläufe (Abb. 6.10), die eine Temperaturabhängigkeit zeigen. Man erkennt auch die temperaturabhängige Verschiebung der Wendepunkte und somit der *cmc*.

Wie man in Abb. 6.10 erkennt, liegt im Temperaturbereich zwischen 283K und 323K ein linearer Zusammenhang zwischen der Mizellbildungsenthalpie und der Temperatur vor. Es zeigt sich weiterhin, dass die Mizellbildungsenthalpie im untersuchten Temperaturbereich das Vorzeichen wechselt. Aus der Gleichung (6.7 und 6.9) folgt, dass wie erwartet das Minimum in der Abhängigkeit  $\ln(\text{cmc})$ -T dem Wert  $\Delta H_{\text{mic}} = 0 \text{ kJ/mol}$  entspricht, was man auch in der Abb. 6.12 sehen kann.

In Tabelle F1 sind die experimentell ermittelten Werte mit Literaturdaten verglichen [169-175]. Die Werte der Mizellbildungsenthalpie und der *cmc* zeigen eine gute Übereinstimmung mit den neuesten Arbeiten. Mit diesen Studien wurde die Eignung des Kalorimeters und der Methode für Bestimmung *cmc* in den Tensidlösungen gezeigt.

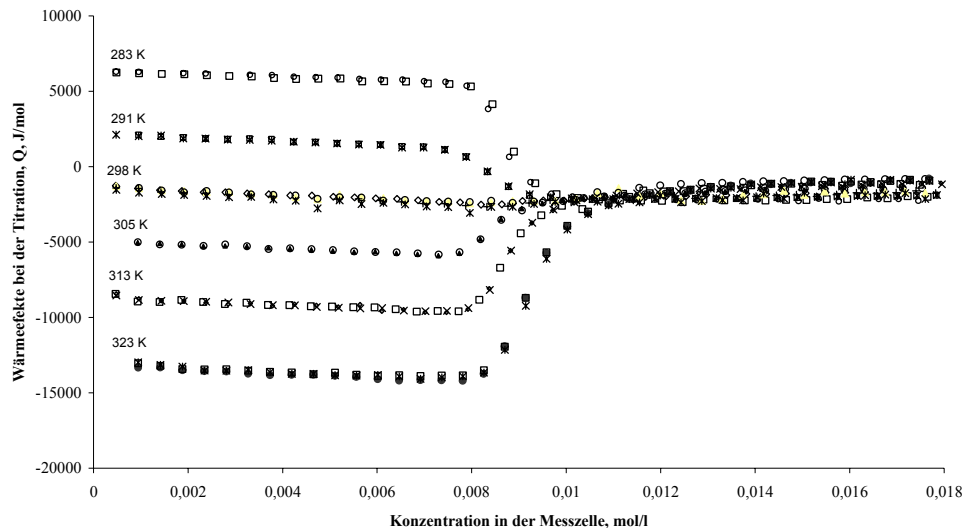


Abbildung 6.10: Messergebnisse von NaDoS bei verschiedenen Temperaturen

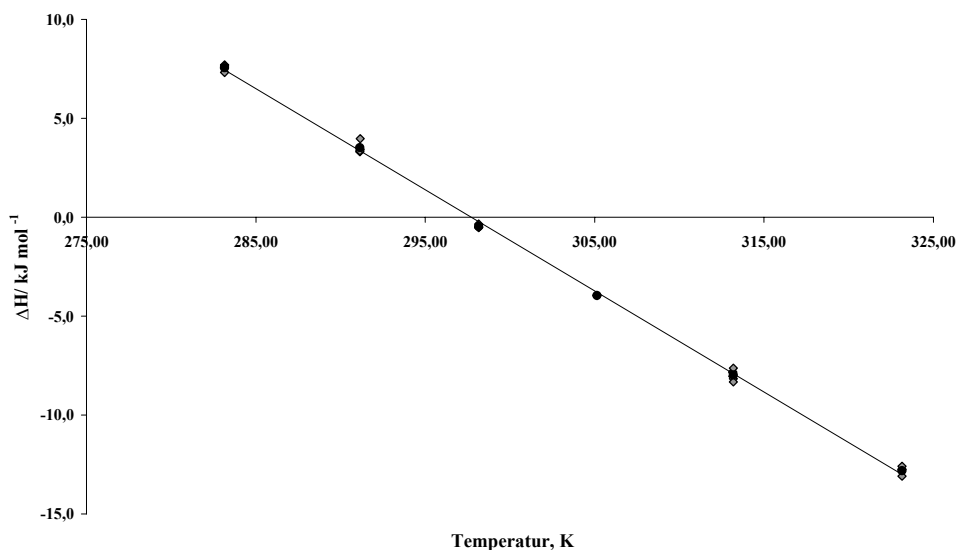
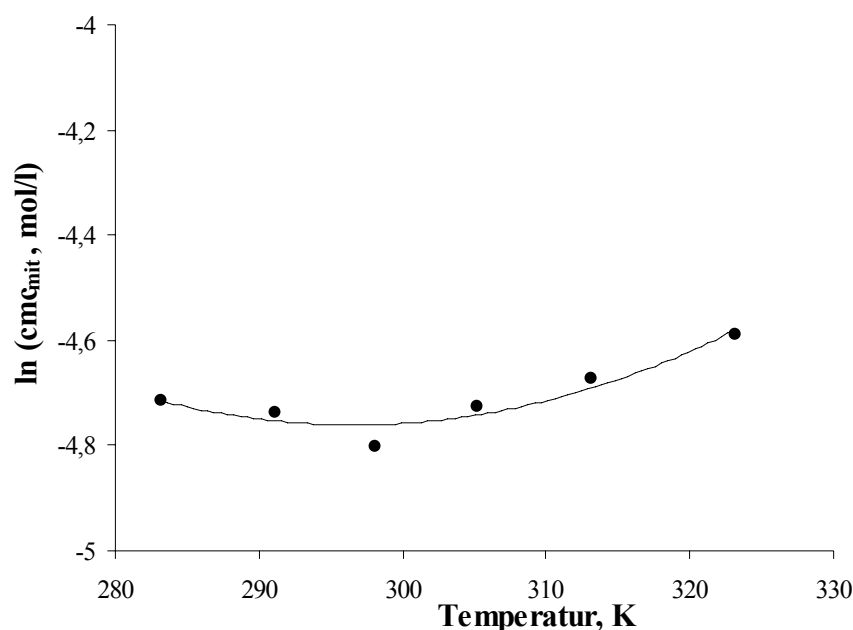


Abbildung 6.11: Abhängigkeit der Mizellbildungsenthalpie von der Temperatur



**Abbildung 6.12:** Abhängigkeit der kritischen Mizellbildungskonzentration von der Temperatur für das System NaDoS-Wasser im Bereich 283K bis 323 K

#### 6.6.2 Experimentelle Daten für das System C<sub>16</sub>MIMCl und Wasser

Die Messungen der kritischen Mizellbildungskonzentrationen von langkettigen ionischen Flüssigkeiten C<sub>16</sub>MIMCl und C<sub>16</sub>MIMBF<sub>4</sub> in Wasser und EAN wurden basierend auf der Arbeit von Kunz [167] vorgenommen. Über die von Kunz et. al. angegebenen Temperaturen von 298 K (C<sub>16</sub>MIMCl) bzw. 313 K (C<sub>16</sub>MIMBF<sub>4</sub>) hinaus wurden am Kalorimeter TAM 2207 die Werte der *cmc* und Mizellbildungsenthalpie bei weiteren Temperaturen vermessen.

Für das System C<sub>16</sub>MIMCl/H<sub>2</sub>O erhielten wir die Kurvenverläufe, die den des Testsystems sehr ähnlich ist. (Abb. 6.13). Es zeigte sich wieder eine lineare Temperaturabhängigkeit (Abb. 6.14), wobei sich abschätzen lässt, wo die Mizellbildungsenthalpie ihr Vorzeichen ebenfalls wechselt.

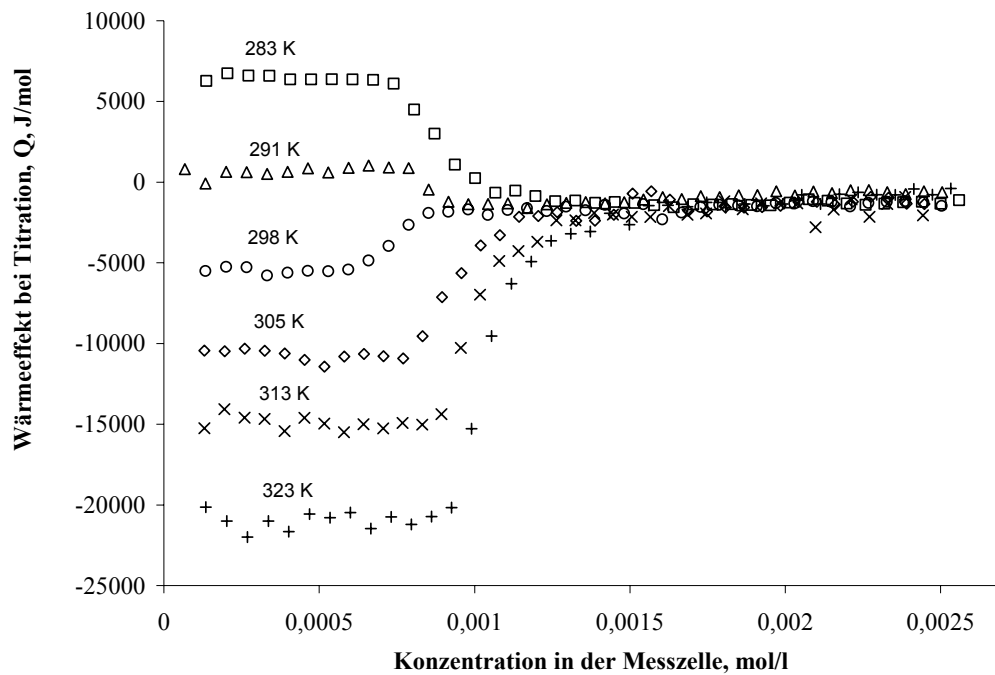


Abbildung 6.13: Messergebnisse für das System  $C_{16}MIMCl-H_2O$

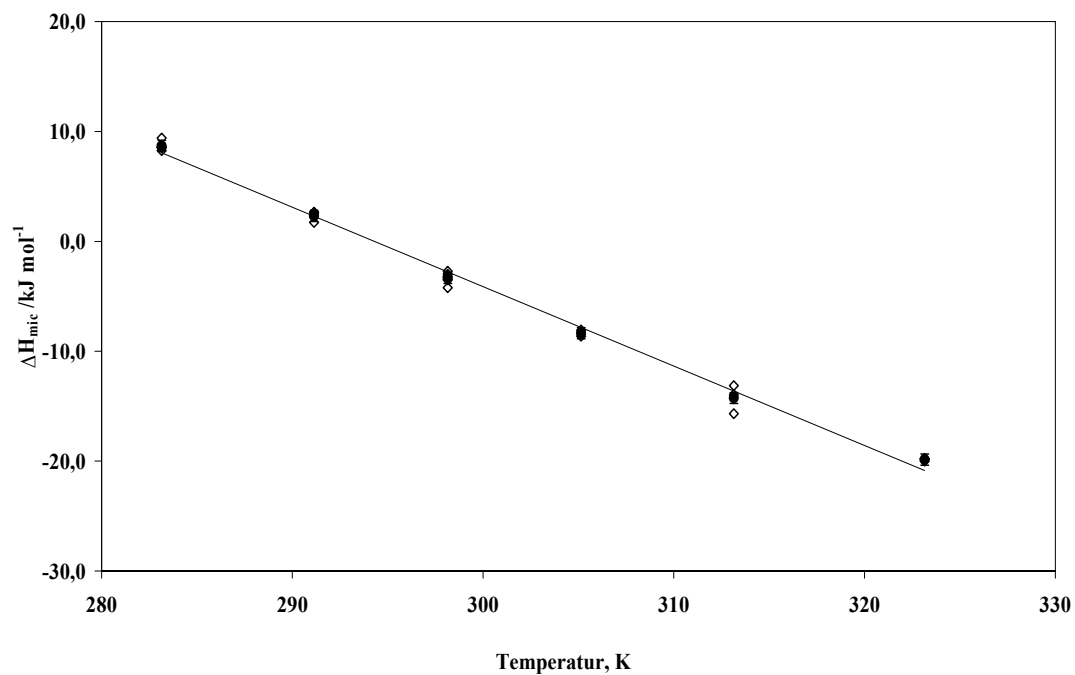
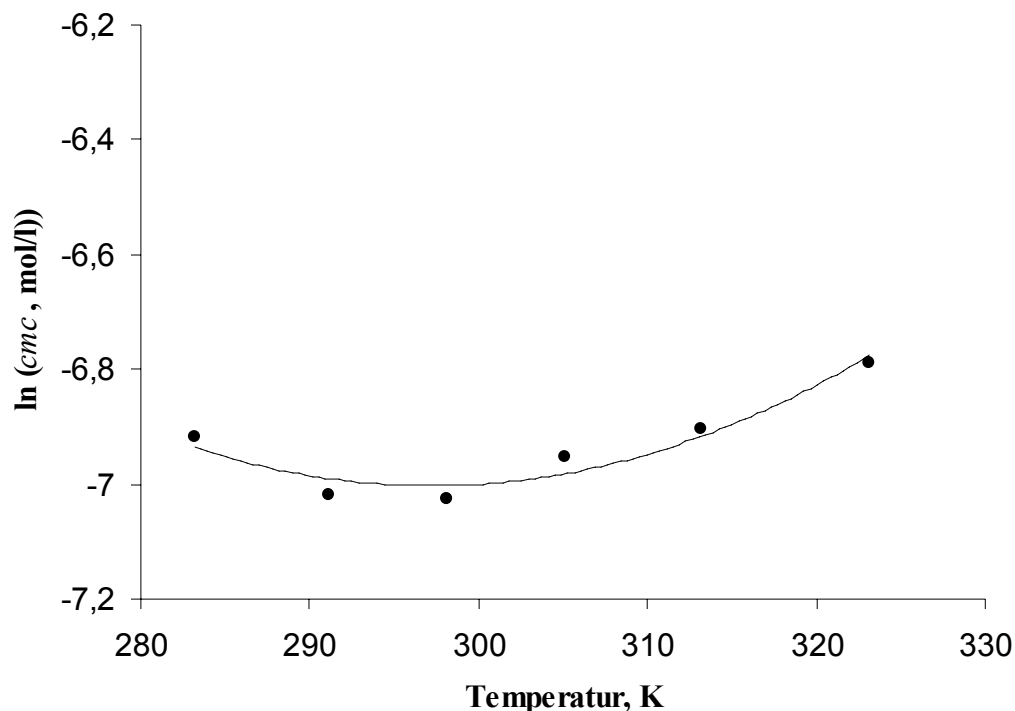


Abbildung 6.14: Abhängigkeit der Mizellbildungsenthalpie von der Temperatur im System  $C_{16}MIMCl-H_2O$

Genauso wie für das Testsystem ergab sich Temperaturabhängigkeit der  $cmc$  mit einem deutlichen Minimum, das dem Wert  $\Delta H_m = 0 \text{ kJ/mol}$  entspricht (siehe Abb. 6.15).



**Abbildung 6.15:** Abhängigkeit  $\ln(cmc)$  von Temperatur für das System  $C_{16}MIMCl$ -Wasser im T-Bereich 283K bis 323K

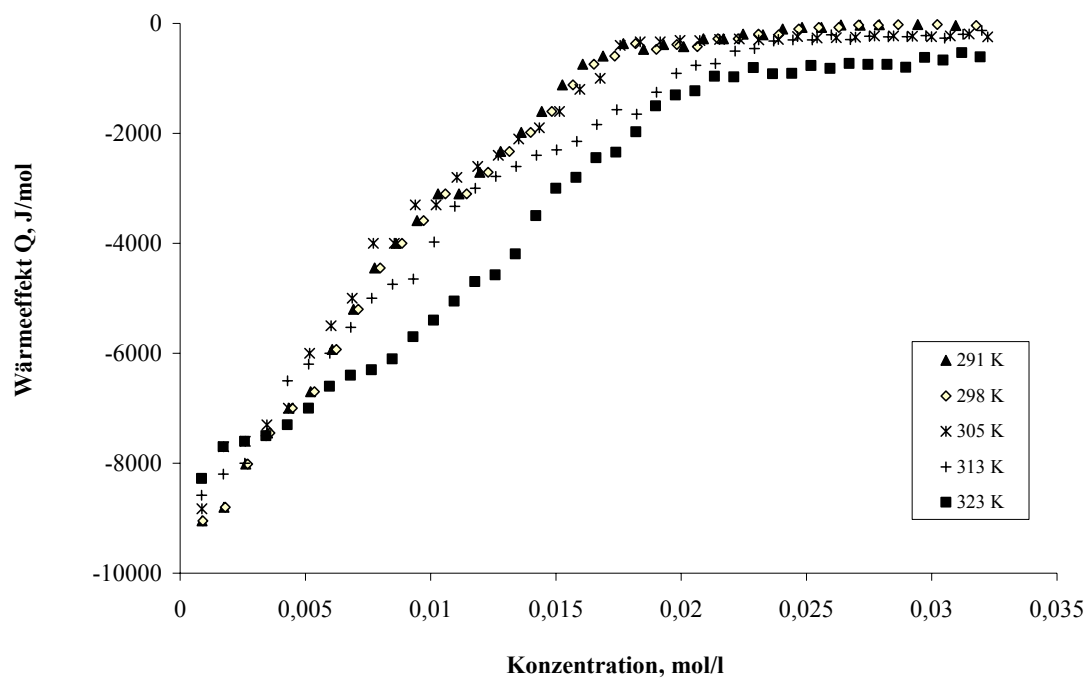
In der Tabelle F2 sind die in dieser Arbeit experimentell ermittelte  $cmc$  mit den in der Literatur vorhandenen Daten [167] verglichen.

### 6.6.3 Experimentelle Daten für das System $C_{16}MIMCl$ und EAN

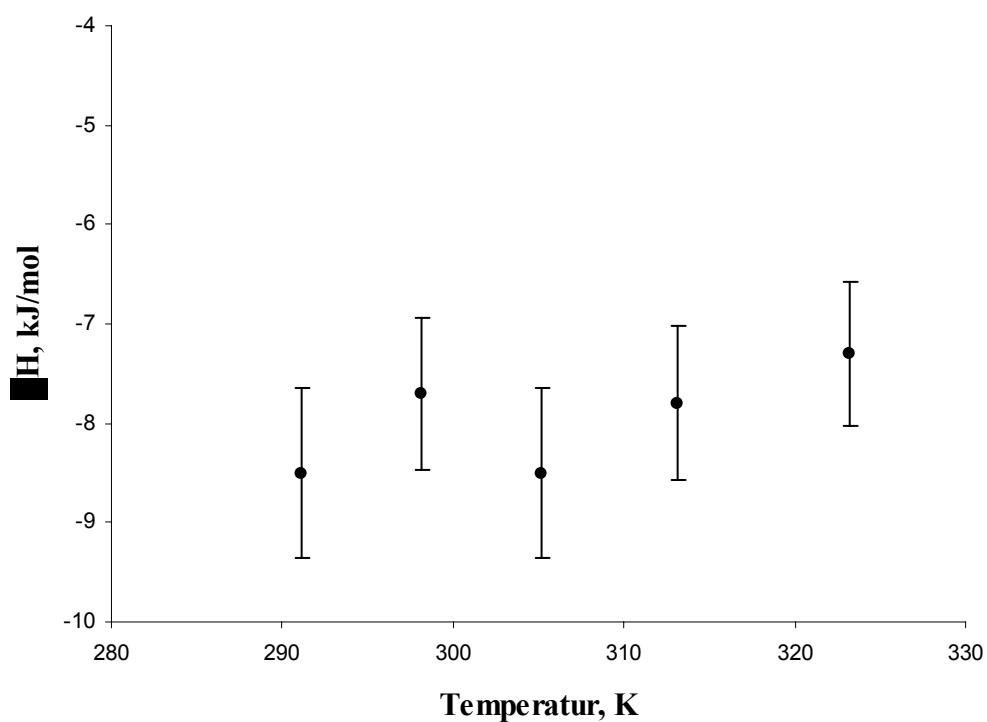
Am System  $C_{16}MIMCl$  und EAN wurden analoge Messungen ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen liefern nicht das erwartete Bild. Die Enthalpieänderungen bei Titrationen bei unterschiedlichen Temperaturen unterschieden sich nicht wesentlich voneinander, eine klare Zuordnung zwischen der  $cmc$  der Enthalpieänderung konnte noch nicht erfolgen. Im Folgenden werden die erhaltenen Kurvenverläufe und die Messdaten dargestellt.

Im Gegensatz zu den vorher dargestellten Ergebnissen in wässriger Lösung zeigte die Mizellbildungsenthalpie bei der Titration im System  $C_{16}MIMCl$ -EAN keine deutliche Temperaturabhängigkeit. In der Abb. 6.16 sind die Kurvenverläufe aufgetragen. Die Messergebnisse sind in Abb. 6.17 und 6.18 dargestellt.

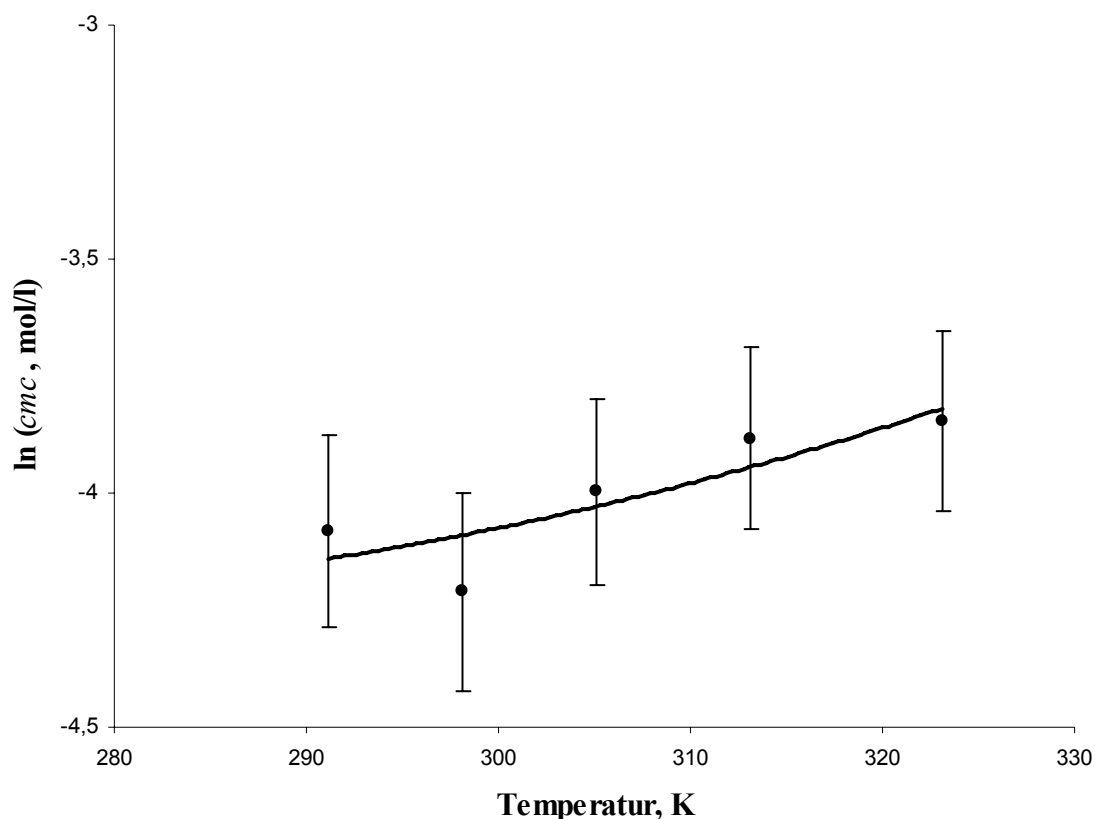
Das Messbereich ist durch den Schmelzpunkt des EAN bei 12°C begrenzt.



**Abbildung 6.16:** Messergebnisse für das System  $C_{16}MIMCl$ -EAN im Temperaturbereich 291 K bis 323 K



**Abbildung 6.17:** Abhängigkeit der Mizellbildungsenthalpie von der Temperatur für das System  $C_{16}MIMCl$ -EAN im Temperaturbereich von 291 K bis 323 K

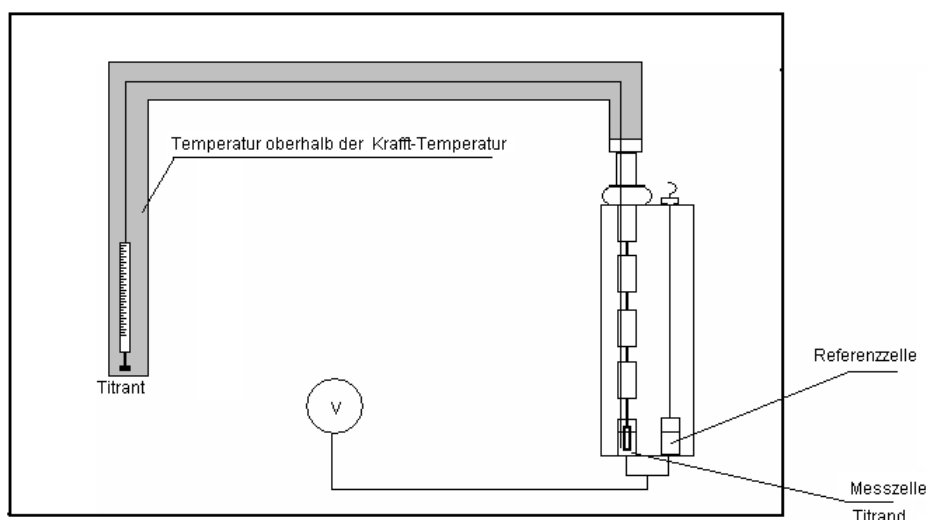


**Abbildung 6.18:** Abhängigkeit  $\ln(cmc)$  von der Temperatur für das System  $C_{16}MIMCl$ -EAN im Temperaturbereich 291K bis 323 K

Wie ein Vergleich mit den Daten von Kunz *et al.* [167] in Tab F2 zeigt, entspricht die Konzentration am Wendepunkt der obigen 25°C-Isotherme den von Kunz *et.al.* aus Messungen der Oberflächenspannung bei 25 °C erhaltenen Werten.

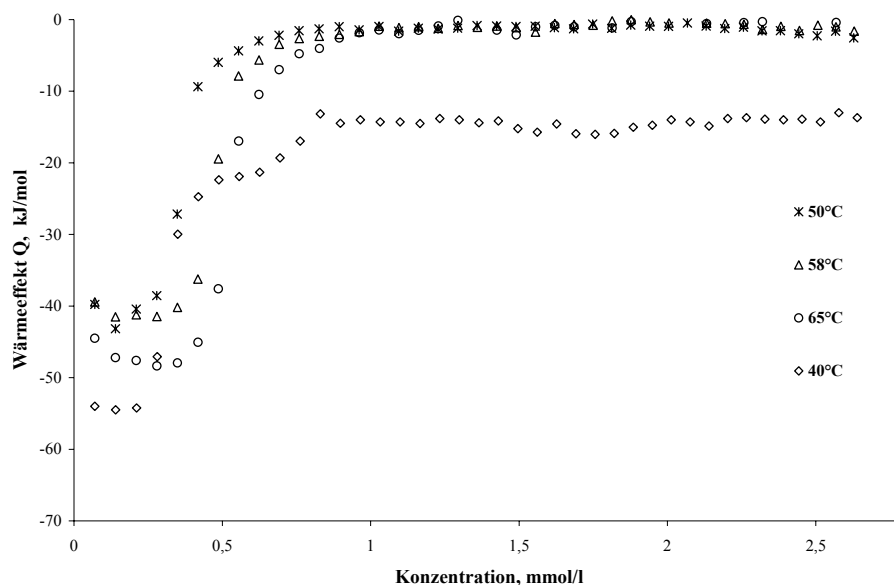
#### 6.6.4 Experimentelle Daten für das System $C_{16}MIMBF_4$ und Wasser

Unter der Berücksichtigung der Krafft-Temperatur für das System  $C_{16}MIMBF_4$  und Wasser (33°C) wurden die Messungen im Temperaturbereich von 303K bis 338K vorgenommen. Dafür musste die Apparatur so modifiziert werden, dass auch alle Teile des Zuführungssystems auf Temperaturen oberhalb der Krafft-Temperatur beheizt werden können. Es waren vor allem äußere Teile der Apparatur (die in der Pumpe eingebaute Spritze und die Metallkapillare) betroffen, die sich bei vorherigen Messungen bei Raumtemperatur befanden. Das Problem wurde durch die Verwendung eines Heizmantels gelöst, wobei die Spritze und die Kapillare mit einem Heizband umwickelt wurden (siehe Abb. 6.19)



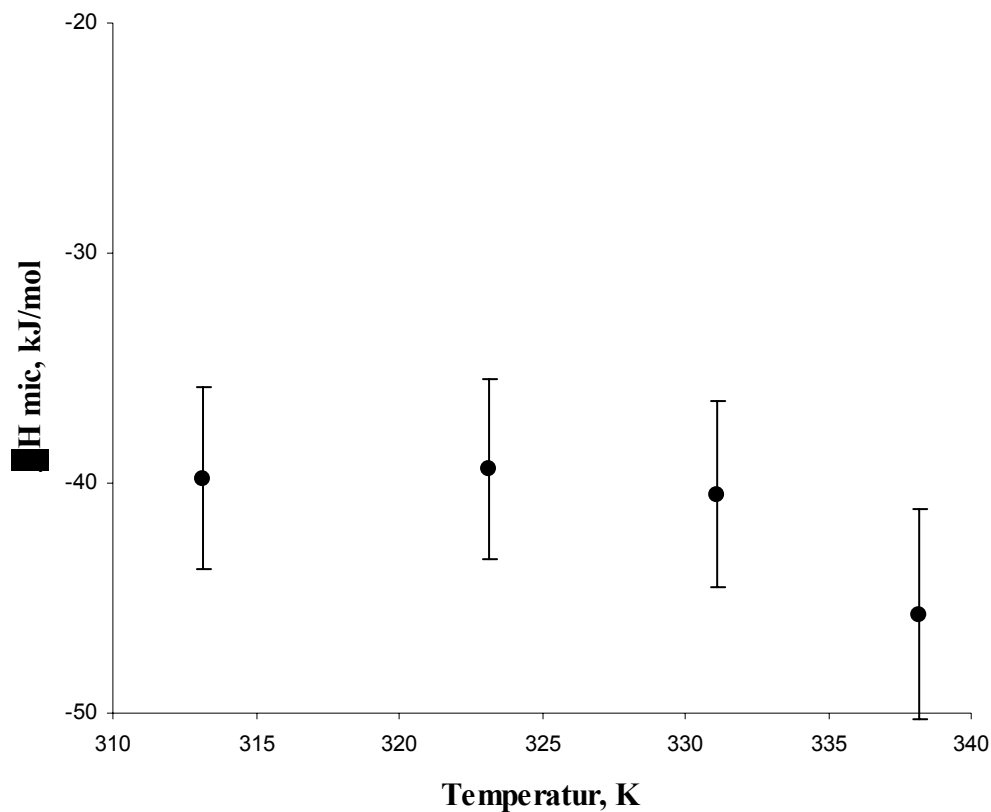
**Abbildung 6.19:** Schema des Erhitzungssystems für die Messungen bei höheren Temperaturen

Die erhaltenen Kurvenverläufe sind in Abb. 6.20 dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit  $\Delta H_{\text{mic}}$  und  $\ln(\text{cmc})$  sind in Abb. 4.21 und 4.22. dargestellt. Man erkennt einen Kurvenverlauf ähnlich dem des Systems  $\text{C}_{16}\text{MIMCl}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , aufgrund der starken Schwankung der Messwerte gerade im  $\text{cmc}$ -Bereich ist eine genaue Bestimmung der  $\text{cmc}$  sowie der Temperaturabhängigkeit der Mizellbildungsenthalpie nicht gelungen. Die grob ermittelten Werte ergeben im untersuchten Bereich kein Minimum für  $\ln(\text{cmc})$ . Man sieht jedoch deutlich, dass die Werte  $\Delta H_{\text{mic}}$  für diese ionische Flüssigkeit eindeutig größer sind als die von  $\text{C}_{16}\text{MIMCl}$ . Die experimentellen Ergebnisse sind in der Tabelle F2 zusammengefasst und mit den Daten aus der Arbeit [167] verglichen.

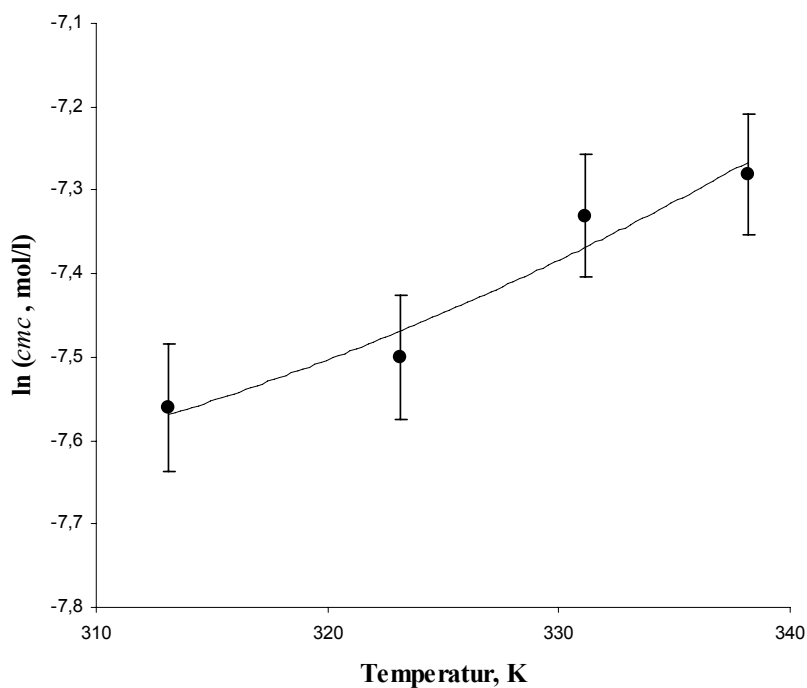


**Abbildung 6.20:** Messergebnisse für das System  $\text{C}_{16}\text{MIMBF}_4$  und Wasser im Temperaturbereich von 313K bis 338 K





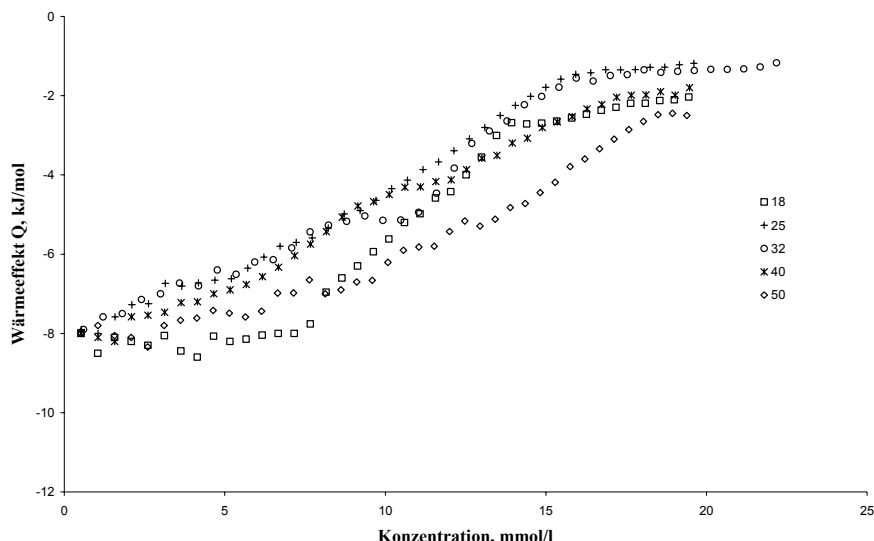
**Abbildung 6.21:** Abhängigkeit der Mizellbildungsenthalpie von der Temperatur für das System  $C_{16}MIMBF_4$ -Wasser im Temperaturbereich von 313 bis 338 K



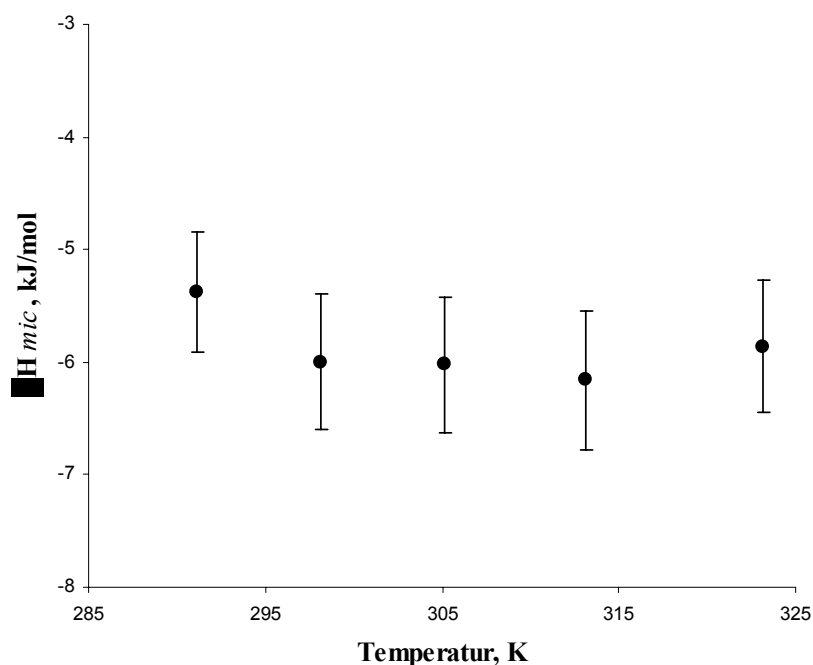
**Abbildung 6.22:** Abhängigkeit  $\ln(cmc)$  von der Temperatur für das System  $C_{16}MIMBF_4$ -Wasser im Temperaturbereich von 313 bis 338 K

### 6.6.5 Experimentelle Daten für das System $C_{16}MIMBF_4$ und EAN

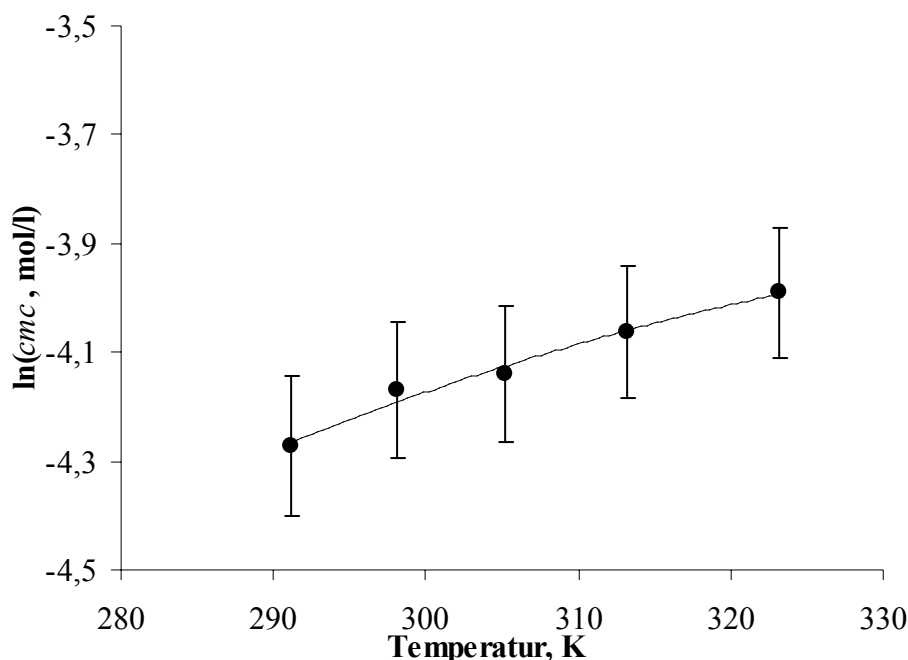
Dieses System wurde mit von uns synthetisierten EAN als Lösungsmittel im Temperaturbereich von 291K bis 323K untersucht. Dabei ergaben sich folgende Kurvenverläufe (siehe Abb. 6.23), die dem System  $C_{16}MIMCl$  und EAN ähnlich sind und ebenfalls keinen deutlichen Sprung im nach Thomaier erwarteten cmc-Bereich aufgewiesen haben. Abb. 6.24 zeigt keine deutliche Temperaturabhängigkeit der Mizellbildungsenthalpie, die für alle vermessenen Temperaturen grob mit 5,5-6,2 kJ/mol abgeschätzt werden kann.



**Abbildung 6.23:** Messergebnisse für das System  $C_{16}MIMBF_4$ -EAN im Temperaturbereich 291K bis 323 K



**Abbildung 6.24:** Abhängigkeit der Mizellbildungsenthalpie von der Temperatur für das System  $C_{16}MIMBF_4$ -EAN im Temperaturbereich von 291 bis 323 K



**Abbildung 6.25:** Abhängigkeit  $\ln(cmc)$  von der Temperatur für das System  $C_{16}MIMBF_4$ -EAN im Temperaturbereich von 291K bis 323 K

Die Daten sind in der Tabelle F2 im Anhang dargestellt. Die  $cmc$  von  $C_{16}MIMBF_4$  in EAN stimmen mit den Literaturwerten überein. In der wässrigen Lösung findet man jedoch deutliche Unterschiede. Die  $cmc$  ist hier halb so groß wie in den Messungen von Kunz *et.al.* [167].

Es wurde nicht bewiesen, dass es sich tatsächlich um Mizellen in den Lösungen mit ionischen Flüssigkeiten handelt. Da diese Lösungen das ähnliche Verhalten zu denen von NaDoS zeigen, wurde das Vorhandensien von mizellen vermutet. Es könnten auch nicht-strukturierte Aggregate vorliegen. Um dies zu untersuchen, wären Lichtstreuexperimente notwendig.

## 6.7 Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen

In diesem Kapitel wurde anhand des Testsystems NaDoS [169-175] die Eignung der kalorimetrischen Methode für die experimentelle Bestimmung der Parameter Enthalpie und  $cmc$  des Mizellbildungsprozesses gezeigt. Das System  $C_{16}MIMCl$  und  $H_2O$  zeigte für 298K hinsichtlich der  $cmc$  Übereinstimmung mit den Oberflächenspannungsmessungen von Kunz. *et al* [167]. Es ist daher anzunehmen, dass die bei weiteren Temperaturen vorgenommenen Messungen korrekte Ergebnisse lieferten, denn auch zwischen den Ergebnissen aus Enthalpie und  $cmc$  besteht Konsistenz.

Die Mischung  $C_{16}MIMBF_4$  und  $H_2O$  zeigt analoges Verhalten, die Daten sind aufgrund von Problemen mit der Krafft-Temperatur jedoch nicht gut auswertbar.

Die Mischungen der IL mit EAN zeigen keine deutliche Temperaturabhängigkeit.

Zwecks der Feststellung der Abhängigkeit der  $cmc$ -Werte in einem Medium (Wasser) von der Anzahl der Kohlenstoffatome in der Seitenkette des Kations (in IL) wurden weitere kalorimetrische Messungen an Systemen wie  $C_{12}MIMCl$  und  $H_2O$  und  $C_8MIMCl$  und  $H_2O$  geplant.



## 7 Aktivitätskoeffizienten verschiedener Stoffe in 1-Butyl-3-Methyl-Imidazolium Tetrachloroferrat

### 7.1 Einführung

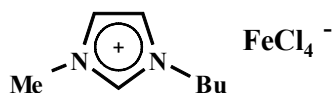
In diesem Kapitel wird die vielseitige Untersuchung der Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten fortgesetzt. Diese Arbeit setzt auch die Studien von thermodynamischen Eigenschaften der Mischungen, die ionische Flüssigkeiten beinhalten, fort [176-193] und trägt zu der Systematisierung dieser Daten bei. In diesem Kapitel werden Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung von Kohlenwasserstoffen, Alkylbenzolen und Alkoholen in ionischen Flüssigkeiten gemessen.

Der Aktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdünnung ist ein Mass für die Wechselwirkung zwischen einem Solut und einem Lösungsmittel. Dies spielt eine entscheidende Rolle bei der Trennung organischer Stoffe voneinander, z.B. die Mischungen von Paraffinen und Olefinen. Aufgrund der nah liegenden Siedepunkte ist es unmöglich diese Kohlenwasserstoffe mit einfacher Destillation abtrennen. Somit sollen andere Verfahren verwendet werden wie z.B. Extraktion mit Hochdruckkohlendioxid CO<sub>2</sub>, Adsorption, Flüssigkeit-Flüssigkeit-Extraktion, Membranextraktion und extraktive Destillation [194]. Die Extraktion ist dabei das am öftesten verwendete Verfahren. Das Verhalten des zur Trennung vorliegenden Stoffes bezüglich des Extraktionsmittels wird durch die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung beschrieben.

Der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_i^\infty$  bei unendlicher Verdünnung der Komponente  $i$  steht in folgendem Zusammenhang mit der Henry-Konstante  $K_i$  :

$$K_i = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{p_i}{x_i} = p_{i_0} \cdot \gamma_i^\infty \quad (7.1)$$

Auf Imidazolium basierende ILs mit magnetischen Eigenschaften ziehen in der letzten Zeit viel Aufmerksamkeit auf sich [195-197]. Solche ionischen Flüssigkeiten zeigen starkes Ansprechverhalten im Magnetfeld und können neue technologische Anwendungen finden. In dieser Studie wurden Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung  $\gamma_i^\infty$  in der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-Methyl-Imidazolium Tetrachloroferrat [BMIM][FeCl<sub>4</sub>] mit der Bruttoformel (C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>)



und der Molarmasse 336,81 g/mol durchgeführt.

Da ionische Flüssigkeiten einen sehr geringen Sättigungsdampfdruck haben, ist die am besten für diese Messungen geeignete Methode die Gas-Flüssigkeits-Chromatographie mit der entsprechenden ionischen Flüssigkeit als stationäre Phase. Eine Reihe von Alkanen, Alkenen, Alkylbenzolen und Alkoholen wurden in der ionische Flüssigkeit [BMIM][FeCl<sub>4</sub>] im Temperaturbereich von 305 K bis 403 K untersucht.

## 7.2 Theoretische Grundlagen und Durchführung der Experimente

Die Beschichtung des „Chromosorb“ mit ionischer Flüssigkeit wurde beim Dispergieren einer genauen eingewogenen Menge von IL in Lösung mit Dichlormethan auf den festen Träger durchgeführt. Das Lösungsmittel wurde durch die Evaporation am Rotationsverdampfer entfernt. Das Experiment wurde mit Hilfe eines Gaschromatographen (Hewlett Packard) mit einem Flammen-Ionisations-Detektor durchgeführt. Als Trägergas diente Stickstoff. Die verwendete chromatographische Säule wurde aus Edelstahl gefertigt und hatte eine Länge von 45 cm und einen Innendurchmesser von 0,4 cm. Die Menge der stationären Phase (ionische Flüssigkeit) betrug 1,32 mmol. Die Masse der Phase wurde mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,0003$  g bestimmt. Um mögliche Adsorptionseffekte von untersuchten Stoffen in Chromosorb zu vermeiden, wurde die IL im Überschuss verwendet und betrug 23,70 % (Gewichtsprozent).

In dieser Arbeit wird als Solut zur Auflösung stehende Stoff definiert. Als Solvent wird die IL bezeichnet.

Für die Ermittlung des Aktivitätskoeffizienten wurde die folgende Gleichung (7.2) nach Cruickshank *et. al.* [198] verwendet:

$$\ln \gamma_{i,3}^{\infty} = \ln \left( \frac{n_3 \cdot R \cdot T}{V_N \cdot p_1^0} \right) - \frac{B_{11} - V_1^0}{RT} \cdot p_1^0 + \frac{2 \cdot B_{12} - V_1^{\infty}}{RT} \cdot J \cdot p_0 \quad (7.2)$$

mit  $\gamma_{i,3}^{\infty}$  als Aktivitätskoeffizient der Komponente  $i$  bei unendlicher Verdünnung in stationärer Phase (Index 3).  $p_1^0$  ist der Sättigungsdampfdruck des Solutes,  $n_3$  die Molzahl der stationären Phase (ionische Flüssigkeit) in der Säule.  $V_N$  ist das Standardretentionsvolumen, das sich aus folgenden Größen bestimmen lässt:

$$V_N = J \cdot U_0 \cdot (t_r - t_G) \cdot \frac{T_{col}}{T_f} \cdot \left[ 1 - \frac{p_{ow}}{p_o} \right] \quad (7.3)$$

mit  $t_r$  als Retentionszeit der Komponente.  $t_G$  ist die Totzeit,  $U_0$  der Stickstofffluss durch die chromatographische Säule, gemessen mit einem Seifen-Durchflussmesser.  $T_{col}$  ist die Temperatur der Säule,  $T_f$  die Temperatur des Durchflussmeters (Raumtemperatur).  $p_{ow}$  ist der Sättigungsdampfdruck von Wasser bei  $T_f$  und  $p_o$  der Atmosphärendruck. Damit ergibt sich die Retentionszeit als Messgröße.

Das zweite und dritte Glied in der Gl. (7.1) sind die Korrekturwerte für nicht ideales Verhalten der Gasphase.  $B_{11}$  ist der zweite Virialkoeffizient des aufgelösten Stoffes,  $B_{12}$  ist der Mischungs virialkoeffizient des Solutes mit dem Trägergas (2).  $V_1^0$  ist das molare Volumen des reinen Solutes,  $V_1^{\infty}$  das partielle molare Volumen des Solutes in der ionischen Flüssigkeit bei unendlicher Verdünnung.

Der Faktor  $J$  in den Gl. (7.2) und (7.3) korrigiert den Einfluss des Druckabfalls entlang der Säule und lässt sich nach der unten angegebenen Gleichung (7.4) berechnen [199]:

$$J = \frac{3}{2} \cdot \frac{(p_i / p_o)^2 - 1}{(p_i / p_o)^3 - 1} \quad (7.4)$$

mit  $p_i$  und  $p_o$  als Eingangs- und Ausgangsdruck in der Säule.

Der Ausgangsdruck wurde gleich dem Atmosphärendruck gesetzt. Der Druckabfall wurde zwischen 20,3 und 101,3 kPa ermittelt je nach der Retentionszeit und Symmetrie

des Peaks. Der Druckabfall und der Ausgangsdruck wurden mit Hilfe eines Membranmanometers mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,2$  kPa gemessen.

Die Proben für die GC-Analyse wurden im Volumen von  $0,1 \mu\text{l}$  eingespritzt. Es wurde keine Differenz in den Retentionszeiten beim Einspritzen der reinen Komponente und deren Mischungen bemerkt. Die Experimente wurden bei vier bis sechs Messtemperaturen (10 oder 20 Grad pro Schritt) im Bereich von 305 K bis 403 K durchgeführt. Die Temperatur der GC-Säule wurde mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,1$  K gemessen. Bei jeder Temperatur wurden die Experimente 2 bis 5 Mal wiederholt, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen. Die Differenz zwischen den Retentionszeiten betrug 0,01 min bis 0,03 min. Absolute Werte für die Retentionszeiten lagen zwischen 3 und 25 Minuten abhängig von der Natur des Stoffes. Bei jeder Temperatur wurde die Totzeit  $t_G$  (Retentionszeit der nicht sorbierten Komponente) bestimmt. Da der Gaschromatograph mit einem Flammen-Ionisations-Detektor ausgestattet ist, wird als nicht-sorbierte Komponente Methan genutzt, unter der Annahme, dass der Löslichkeitseffekt vom Methan in ionischer Flüssigkeit vernachlässigbar ist. Diese Annahme wurde durch den Vergleich dieser experimentellen Ergebnisse für  $\gamma_i^\infty$  von Hexan, Heptan und Benzol in Hexadecan mit den Literaturdaten [176] überprüft.

Zwecks der Überprüfung der Stabilität experimenteller Bedingungen, z.B. mögliche Verschleppung oder Zersetzung der stationären Phase mit dem Stickstofffluss, wurden die Messungen der Retentionszeiten von einigen ausgewählten Stoffen systematisch jeden zweiten Tag durchgeführt. Innerhalb von zwei Wochen, in denen alle Messungen in der vorliegenden Arbeit ausgeführt wurden, wurde keine Änderung der Retentionszeiten festgestellt.

Die für die Berechnung der Korrekturen in der Gl. (7.2) notwendigen Daten wurden folgenderweise bestimmt. Das molare Volumen  $V_1^0$  des Solutes wurde aus den experimentellen Daten der Dichte, des partiellen Molvolumens des Solutes bei unendlicher Verdünnung bestimmt. Das partielle Molvolumen  $V_1^\infty$  wurde gleich dem  $V_1^0$  genommen. Die Werte  $B_{11}$  wurden nach der Methode von Tsonopolous bestimmt [200]. Die kritischen Parameter wurden aus der Literatur entnommen [201]. Wenn diese Daten nicht verfügbar waren, wurden der kritische Dampfdruck  $P_c$ , die kritische Temperatur  $T_c$  und das kritische Volumen  $V_c$  nach der Methode von Lydersen bestimmt. [202]. Der azentrische Faktor  $\omega_1$  wurde nach der Edmister-Gleichung berechnet [202]. Die Werte  $B_{12}$  wurden ebenfalls nach der Tsonopolous' Methode bestimmt. Die kritischen Parameter einer Mischung wie  $P_{cij}$ ,  $T_{cij}$ ,  $V_{cij}$ ,  $Z_{cij}$  und azentrischer Faktor  $\omega_{ij}$  wurden nach den Gleichungen aus der Literatur [200] berechnet (siehe Anhang, Tabelle G1).

Die Werte für den Sättigungsdampfdruck  $p_1^0$  vom reinen Stoff haben eine entscheidende Bedeutung für die verlässliche Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i^\infty$ . Für Alkane wurden diese Werte die Parameter der Cox-Gleichung nutzend (empfohlen von Ruzicka and Majer [203]) berechnet. Für Alkene wurden die von Steele und Chirico empfohlenen Parameter genommen [204]. Die Sättigungsdampfdrücke von reinen Alkoholen wurden anhand der Koeffizienten der Wagner-Gleichung (empfohlenen bei Ambrose und Walton [205]) berechnet. Die Sättigungsdampfdrücke von Alkylbenzolen wurden aus den vorherigen Arbeiten dieser Serie genommen [183,184].

Die Gültigkeit der experimentellen Methode wurde beim Vergleichen der Werte für  $\gamma_i^\infty$  von Hexan in Hexadecan mit den in der Literatur gegebenen überprüft [176]. Das Verfahren der Fehlerbestimmung ist in der Arbeit [176] beschrieben. Die Werte  $\gamma_i^\infty$  wurden mit einer Genauigkeit von  $\pm 3$  % bestimmt.

Die zu lösenden Stoffe waren kommerzieller Herkunft. Die GC-Analyse ergab einen Reinheitsgrad >99,9 % entsprechend den Lieferantenangaben. Alle Substanzen wurden ohne weitere Reinigung genutzt.

Die IL [BMIM][FeCl<sub>4</sub>] wurde nach folgender Methode synthetisiert: wasserfreies FeCl<sub>3</sub> wurde langsam zu [BMIM][Cl] hinzugefügt. Die Mischung wurde bei 426 K gerührt bis sich das FeCl<sub>3</sub> vollständig gelöst hat.

„Chromosorb W/AW-DMCS 100/120 mesh“ wurde als fester Phasenträger (Stützschiicht) für die ionische Flüssigkeit in der chromatographischen Säule verwendet. Chromosorb wurde für einige Stunden unter Vakuum gesetzt, um Feuchtigkeitsspuren zu beseitigen.

### 7.3 Messergebnisse

Die Werte  $\gamma_i^\infty$  von 19 Soluten in der ionischen Flüssigkeit [BMIM][FeCl<sub>4</sub>] bei den Messtemperaturen sind in der Tabelle 7.1 dargestellt (siehe Abb. 7.1). Alle Messdaten sind in der Tabelle G2 zusammengefasst. Die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i^\infty$  wurden mit einer linearen Abhängigkeit approximiert:

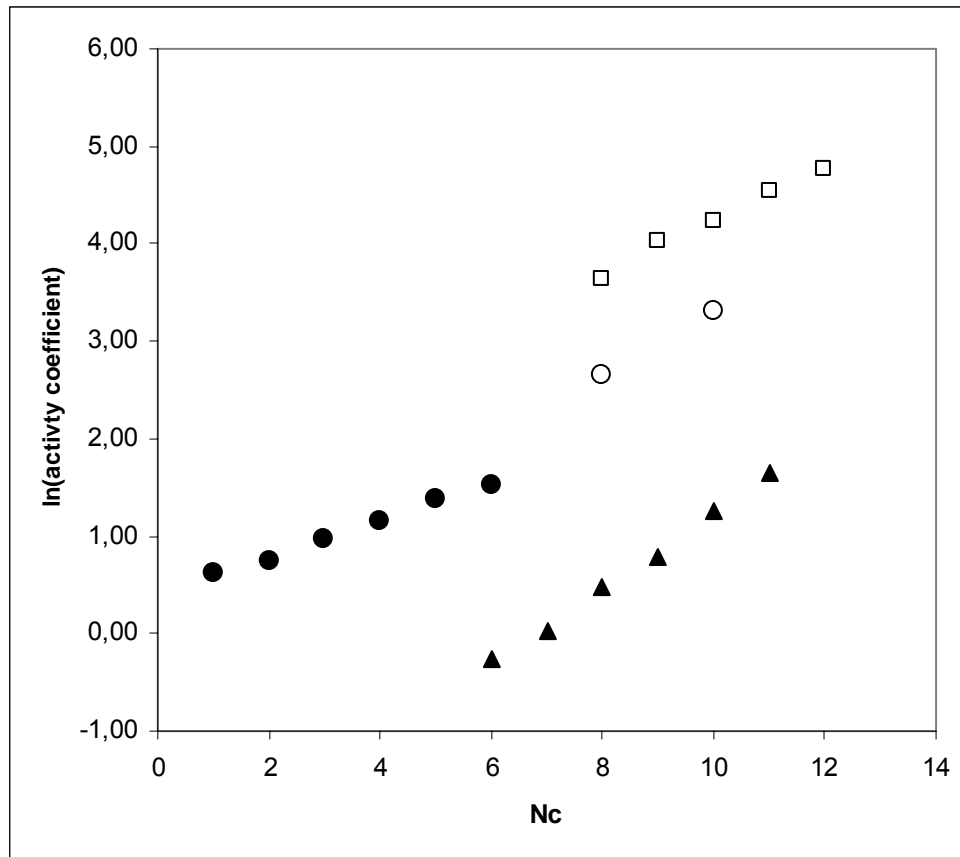
$$\ln(\gamma_i^\infty) = a + \frac{b}{T} \quad (7.5)$$

Die empirischen Koeffizienten  $a$  und  $b$ , und auch die mit Hilfe dieser Koeffizienten extrapolierten Werte  $\gamma_i^\infty$  (298 K) sind in der Tabelle 7.1 gegeben. Die Aktivitätskoeffizienten von n-Alkanen, n-Alkenen, Alkylbenzolen und Alkoholen steigen mit der zunehmenden Anzahl der Kohlenstoffatome in der Kohlenwasserstoffkette. Die Einführung einer Doppelbindung in die Kette verringert den Wert  $\gamma_i^\infty$ . Das bedeutet, dass sich die Moleküle mit Doppelbindung in der ionischen Flüssigkeit wegen der höheren Polarisierbarkeit besser lösen.

Die Werte  $\gamma_i^\infty$  von Benzol und Alkylbenzolen sind niedriger als die von Alkanen und Alkenen. Genauso wie im Fall von Alkanen nehmen die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i^\infty$  von Alkylbenzolen mit der steigenden Länge der Seitenkette zu.

Die Aktivitätskoeffizienten von Alkoholen steigen nur leicht mit der Erhöhung der Anzahl der Kohlenstoffatome in der Kette (siehe Abb. 7.1).





**Abbildung 7.1:** Werte  $\ln(\gamma_i^\infty)$  als Funktion der Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette für verschiedene Solute in [BMIM][FeCl<sub>4</sub>] bei 298,15 K  
(● -Alkane; ○ -Alkene; ▲ -Alkylbenzole; ● -Alkohole)

Die Werte der partiellen molaren Exzessenthalpie bei unendlicher Verdünnung  $H_i^{E,\infty}$  kann direkt aus der Steigung der Gerade  $\ln(\gamma_i^\infty)-1/T$  nach der Gl. (7.6) bestimmt werden.

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_i^\infty}{\partial (1/T)} \right) = \frac{H_i^{E,\infty}}{R} \quad (7.6)$$

wobei R die universelle Gaskonstante ist. Die Werte  $H_i^{E,\infty}$  für die in dieser Arbeit untersuchten Komponenten sind auch in der Tabelle 7.1 gegeben. Die Ungenauigkeit der Bestimmung von  $H_i^{E,\infty}$  lag auf recht hohem Niveau bei etwa  $\pm 10\%$  wegen der geringen Steigung der Funktion  $\ln \gamma_i^\infty - 1/T$ . Außerdem beinhaltet die Ungenauigkeit für  $H_i^{E,\infty}$  den experimentellen Fehler der Bestimmung der  $\gamma_i^\infty$ -Werte.

$H_i^{E,\infty}$  für Alkane, Alkene und Alkoholen ist positiv und ändert sich sehr wenig mit der Änderung der Anzahl der Kohlenstoffatome in der Kette. Die Einführung der Doppelbindung in die Kette senkt den positiven Wert  $H_i^{E,\infty}$  ein wenig. Die Werte für  $H_i^{E,\infty}$  von Benzol und kurzkettigen (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) Alkylbenzolen sind negativ, aber nah bei 0 kJ/mol und zeigen keine deutliche Änderung mit dem Zuwachs der Seitenkette. Die Werte  $H_i^{E,\infty}$  von Butyl- und Pentylbenzol sind schon leicht positiv und steigen mit der Erhöhung der Anzahl der Kohlenatome von C<sub>4</sub> zu C<sub>5</sub> in der Seitenkette.

**Tabelle 7.1:** Experimentelle Ergebnisse  $\gamma_i^\infty$  von verschiedenen Substanzen in der ionischen Flüssigkeit [BMIM][FeCl<sub>4</sub>]: Temperaturbereich, Koeffizienten der Gleichung (7.5),  $\gamma_i^\infty$  bei 298,15 K, berechnet nach der Gl. (7.5), molare Excess-Enthalpie  $H_i^{E,\infty}$ , berechnet aus der Gl. (7.6)

Solute, <i>i</i>	Temperaturbereich / K	<i>a</i>	<i>b</i> / K	$\gamma_i^\infty$ (298 K)	$H_i^{E,\infty}$ / kJ·mol <sup>-1</sup>
<b>Alkane</b>					
1-Octan	305-353	1,06	767,7	37,7	6,4
1-Nonan	313-373	1,60	722,2	56,0	6,0
1-Decan	323-373	2,12	629,1	68,5	5,2
1-Undecan	323-373	0,74	1132,1	93,8	9,4
1-Dodecan	343-383	1,23	1055,4	118,4	8,8
<b>Alkene</b>					
1-Octen	305-373	0,55	625,1	14,1	5,2
1-Decen	323-383	1,22	622,8	27,3	5,2
<b>Alkylbenzole</b>					
Benzol	305-353	0,34	-178,8	0,77	-1,5
Toluol	323-373	1,08	-313,4	1,03	-2,6
Ethylbenzol	343-403	1,02	-164,1	1,60	-1,4
Propylbenzol	343-373	1,37	-173,6	2,20	-1,4
Butylbenzol	353-403	0,93	97,0	3,53	0,8
Pentylbenzol	363-403	0,97	202,7	5,20	1,7
<b>Alkohole</b>					
Methanol	305-373	-3,79	1315,0	1,85	10,9
Ethanol	313-373	-3,14	1162,0	2,12	9,7
1-Propanol	333-373	-3,47	1324,2	2,65	11,0
1-Butanol	343-393	-3,58	1411,4	3,17	11,7
1-Pentanol	363-403	-3,20	1364,8	3,97	11,3
1-Hexanol	363-403	-2,52	1207,4	4,61	10,0

Die Zusammenstellung der Werte für  $\gamma_i^\infty$  von einigen Soluten wie 1-Decan, 1-Decen, Toluol und Methanol bei 298,15 K in ionischen Flüssigkeiten der allgemeinen Formel [BMIM][X] ist in der Tabelle 7.2. gegeben. Wie man sieht, sind die Werte  $\gamma_i^\infty$  von der oben genannten Serie der Solute in [BMIM][FeCl<sub>4</sub>] ähnlich denen für [BMIM][NTf<sub>2</sub>]. Das heißt, dass das Anion [FeCl<sub>4</sub>], das die magnetischen Eigenschaften dieser IL verursacht, keinen speziellen Einfluss auf die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung  $\gamma_i^\infty$  hat.

**Tabelle 7.2:** Zusammenstellung der Werte  $\gamma_i^\infty$  von typischen Stoffen bei 298,15 K in ionischer Flüssigkeit der allgemeinen Formel [BMIM][X]

Anion	[FeCl <sub>4</sub> ]	[NTf <sub>2</sub> ]	[OctSO <sub>4</sub> ]	[PF <sub>6</sub> ]	[MDEGSO <sub>4</sub> ] <sup>a</sup>
Solute, <i>i</i>	diese Arbeit	[182]	[206]	[207]	[208]
1-Decan	68,5	64,5	12,8	299	284
1-Decen	27,3	34,4	10,0	-	159
Toluol	1,03	1,40	2,0	2,7	3,7
Methanol	1,85	1,30	0,40	1,9	0,34

<sup>a</sup> [MDEGSO<sub>4</sub>] = [CH<sub>3</sub>-(OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-SO<sub>3</sub>]

## 8 Zusammenfassung

### 8.1 Experimentelle und theoretische Bestimmung der thermodynamischen Eigenschaften von organischen nicht-zyklischen Carbonaten

Die Sättigungsdampfdrücke  $p_i^{sat}$  von organischen linearen Alkyl- und Arylcarbonaten wurden mit der Überführungsmethode gemessen. Die Übereinstimmung mit den verfügbaren Literaturdaten wurde überprüft.

Die molaren Verdampfungsenthalpien  $\Delta_i^s H_m$  (298,15 K) wurden aus der Temperaturabhängigkeit der Sättigungsdampfdrücke nach der Clausius–Clapeyron–Gleichung erhalten.

Die aus der Literatur vorhandenen (p-T)-Daten wurden zum ersten Mal nach den Gl. (2.7) und (2.8) zwecks der Ermittlung der Verdampfungsenthalpien bearbeitet. Die gute Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit ermittelten Ergebnissen festgestellt.

Für Dibenzylcarbonat, Diphenylcarbonat und tert-Butylphenylcarbonat wurden zwecks der Ermittlung der Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H_{m,cond}^0$  verbrennungskalorimetrische Mesungen durchgeführt. Die mit Hilfe der Verdampfungsenthalpien erhaltenen Bildungsenthalpien im Gaszustand  $\Delta_f H_{m,gas}^0$  sind mit den ab initio Berechnungen verglichen.

Die Gruppenbeitragsmethoden für die Ermittlung der Bildungsenthalpie in der Gasphase und der Verdampfungsenthalpie entwickelt. Diese Methoden lassen die Validierung der experimentellen Daten durchführen.

### 8.2 Experimentelle und theoretische Untersuchungen des chemischen Gleichgewichtes an den Reaktionssystemen der Synthese von Dialkylcarbonaten

Die Gleichgewichtskonstante  $K_a$  und Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H_m$  in der flüssiger Phase wurden experimentell für die Reaktion der Synthese von Dibutylcarbonat aus Propylencarbonat (PC) und 1-Butanol ermittelt. Die Literaturdaten für die Gleichgewichtsuntersuchungen von den Synthesereaktionen der Dialkylcarbonate aus PC und Alkoholen zusammengefasst.

Die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  der Reaktionsteilnehmer wurden mit Hilfe der COSMO-RS-Methode berechnet.

Die Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  in der Gasphase wurden direkt aus den G3MP2 freien Enthalpien  $G_{298}$  berechnet, mit Hilfe der Sättigungsdampfdrücke von reinen Substanzen in die Gleichgewichtskonstante in flüssiger Phase  $K_a$  umberechnet und mit experimentellen Werten verglichen.

Die Reaktionsenthalpien  $\Delta_r H_m$  in der Gasphase wurden direkt aus den G3MP2 Enthalpien  $H_{298}$  berechnet, mit Hilfe der Verdampfungsenthalpien der Reaktionsteilnehmer in die Reaktionsenthalpien umberechnet und mit dem Experiment verglichen.

Die durchgeführte Analyse lässt die G3MP2-Methode als geeignete für die Vorhersage der Gleichgewichtskonstanten und der Reaktionsenthalpien.

---

Die Analyse der Werte für die Gleichgewichtskonstanten lässt die Empfehlungen zur Durchführung von industriellen Prozessen geben.

### **8.3 Das chemische Gleichgewicht an Isomerisierungs- und Transalkylierungsreaktionen von tert-Butylbenzolen**

Die katalytische Aktivität von ionischen Flüssigkeiten in den Transalkylierungsreaktionen wurde nachgewiesen. Die Möglichkeit für die praktische Durchführung solcher Reaktionen in milderen Bedingungen festgestellt. Die erhaltenen Gleichgewichtskonstanten  $K_a$  wurden mit den Literaturdaten verglichen.

Die Reaktionsenthalpien und Reaktionsentropien wurden aus dem Experiment erhalten.

Genauso wie es im Abschnitt 8.3 beschrieben ist, wurden die Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  und die Reaktionsenthalpien  $\Delta_r H_m$  in der Gasphase mit Hilfe der G3MP2-Methode berechnet. Die erhaltenen Werte für Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H_m$  und Gleichgewichtskonstante  $K_a$  in flüssiger Phase wurden mit dem Experiment verglichen. Die Eignung der G3MP2-Methode für die Vorhersage der Gleichgewichtskonstanten und Reaktionsenthalpien wurde gezeigt.

Der aus den Gleichgewichtsstudien nach dem Satz von Hess ermittelten Wert für die Bildungsenthalpie von tert-Butylbenzol hat die verbrennungskalorimetrischen Werte aus der Literatur bestätigt.

### **8.4 Mizellbildungsenthalpien und kritische Mizellbildungs-konzentrationen von oberflächenaktiven ionischen Flüssigkeiten**

Eine lineare Temperaturabhängigkeit der Mizellbildungsenthalpien und  $cmc$  in den Lösungen der oberflächenaktiven ionischen Flüssigkeiten  $C_{16}MIMCl$  und  $C_{16}MIMBF_4$  in Wasser gefunden. Keine Temperaturabhängigkeit der Mizellbildungsenthalpien in den Lösungen der oberflächenaktiven ionischen Flüssigkeiten  $C_{16}MIMCl$  und  $C_{16}MIMBF_4$  in EAN festgestellt. Eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten für  $cmc$  wurde gezeigt. Die Eignung der Titrationskalorimetrie für die Messung der  $cmc$  und der Mizellbildungsenthalpien wurde nachgewiesen.

### **8.5 Aktivitätskoeffizienten verschiedener Stoffe in 1-Butyl-3-Methyl-Imidazolium Tetrachloroferrat**

Eine lineare Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung von der Anzahl der Kohlenstoffatome wurde festgestellt. Die lineare Korrelationen  $\ln(\gamma_i^\infty) - N_{C-Atome}$  lassen die unbekannten Aktivitätskoeffizienten der Solute aus den Reihen von Alkanen, Alkenen, Alkylbenzolen und Alkoholen mittels der Extrapolation bzw. Interpolation vorherzusagen.

Kein deutlicher Einfluss der magnetischen ionischen Flüssigkeit auf die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i^\infty$  wurde festgestellt.

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] Pol Anastas, *Green Chem.*, 2003, p. G29.
- [2] R. A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld; *Green Chemistry and Catalysis*. WILEY-VCH Verlag, KGaA, Weinheim, 2007, 1-10.
- [3] J. Bayardon, J. Holz, B. Schäffner, V. Andrushko, S. Verevkin, A. Preetz, A. Börner, Propylene Carbonate - A New and Versatile (Green) Solvent for Asymmetric Hydrogenations *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 5971-5974.
- [4] B. Schäffner, J. Holz, S. P. Verevkin, A. Börner. Rhodium-catalyzed asymmetric hydrogenation with self-assembling catalysts in propylene carbonate. *Tetrahedron Letters*, 2008, 49, 768-771.
- [5] A. Börner, B. Schäffner, J. Holz, S. P. Verevkin Organic Carbonates as Alternative Solvents for Palladium-Catalyzed Substitution Reactions. *Chem.Sus. Chem.*, 2008, 3, 249-253.
- [6] Transformation of Carbon Dioxide. Toshiyasu Sakakura, Jun-Chul Choi, Hiroyuki Yasuda. *Chem. Rev.*, 2007, 107, 2365-2387.
- [7] Cao, M.; Meng, Y.; Lu, Y. *React. Kin. Catal. Lett.* 2006, 88, 251.
- [8] M. Aresta, A. Dibenedetto, *Dalton Trans.* 2007, 2975-2992.
- [9] Elements. Degussa-Science Newsletter. 20, 2007, 26-31.
- [10] Verevkin S.P. Chapter 1. Pure Component Phase Changes Liquid and Gas in Experimental Thermodynamics: Measurement of the thermodynamic properties of multiple phases. (Editors: R.D. Weir; Th.W. De Loos), Vol 7, Elsevier, 2005, 6-30.
- [11] (Rozhnov A.M., Safronov V.V., Verevkin S.P., Sharonov K.G., Alenin V.I. Enthalpy of combustion and enthalpy of vaporization of 2-ethyl-2-methoxypropane and thermodynamics of its gas-phase synthesis from (methanol+2-methyl-butene). *Journal of Chemical Thermodynamics* (1991), 23 (7), 629-635.
- [12] D. Kulikov, S.P. Verevkin, A. Heintz. Enthalpies of vaporization of a series of aliphatic alcohols. Experimental results and values predicted by the ERAS-Modell. *Fluid Phase Equilibria* (2001), 192 (1-2), 187-202.
- [13] Nass, K.; Lenoir, D.; Kettrup, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1995, 34, 1735-1736.
- [14] J.S. Chikos, D.G. Hesse, J.F. Liebman. A group additivity approach for the estimation of heat capacities of organic liquids and solids at 298 K. *Struktural Chemistry* (1993), 4(4) 261-269.
- [15] J. S. Chikos, W. E. Acree, Jr. Enthalpies of vaporization of organic organometallic compounds, 1880-2002. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, (2003), 32(2), 519-578.
- [16] Chickos, J. S.; Webb, P.; Nichols, C. J. *Chem. Thermodyn.* 2002, 34, 1195-1200.
- [17] Chickos, J. S.; Acree, W. E. Jr.; Liebman, J. F. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1999, 28, 1535.
- [18] Chickos, J. S.; Hyman, A.S.; Ladon, L. H.; Liebman, J. F. *J. Org. Chem.* 1981, 46, 4294.
- [19] V.N. Emel'yanenko, S.P. Verevkin, A. Heintz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2007, 129, 3930-3937.
- [20] S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, G. Nell, 17. Ulmer Kalorimetrietage, 28 - 30.03.2007, Freiberg, ([http://www.gefta.org/gefta\\_ufk2007.html](http://www.gefta.org/gefta_ufk2007.html))
- [21] W.N. Hubbard, D.W. Scott, G. Waddington. Standard states and correlations for combustions in a bomb at constant volume. *Experimental Thermochemistry* (Rossini, F.D.; editor.), New York, 1956, S. 75.128.
- [22] H.D. Beckhaus, G. Kratt, K. Lay, J. Geiselman, C. Ruechardt, B. Kitschke, H. J. Lindner. Thermolabile hydrocarbons. XIII. 3,4-dicyclohexyl-3,4-dimethylhexane – standart heat of formation, thermal stability, and strukture. *Chemische Berichte*, (1980), 113 (11), 3441-3455.
- [23] S.P. Verevkin. Thermochemistry of amines: strain in six-membered rings from experimental standard molar enthalpies of formation of morpholines and piperazines.

- 
- Journal of Chemical Thermodynamics (1998), 30(9), 1069-1079.
- [24] Atomic Weights of the Elements, Review 2000, Pure Appl. Chem., 75(6):683-800, 2003.
- [25] J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev CODATA Key Values for Thermodynamics. (1989), S. 271.
- [26] Olofsson G. Combustion calorimetry. Sunner, S.; Mansson, M.: editors. Pergamon: New York, 1979, chap. 6.
- [27] I.N. Levine: Physical Chemistry, McGraw-Hill, 683 International Edition (2003), Fünfte Auflage.
- [28] J.C. Slater: Note on Hartrees' method. Physical Review (1930), 35 21-211.
- [29] Roothan, C.C.J. New developments in molecular orbital theory. Reviews of Modern Physics. (1951), 23, 69-89.
- [30] Møller Chr., Plesset M.S. Note on the approximation treatment for many electron systems. Physical Review, (1934), 46, 618-622.
- [31] R. Parr und Yang. Density-functional theory of atoms and molecules. Oxford University Press, New York, 1989.
- [32] Ziegler, Tom. Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics. Chemical Reviews (Washington, DC, United States) (1991), 91(5), 651-667.
- [33] S. Borman. Density-functional theory gains following among chemists. Chem. Eng. News, 9:22-30, 1990.
- [34] Jones, R. O.; Gunnarsson, O. The density functional formalism, its applications and prospects. Reviews of Modern Physics (1989), 61(3), 689-746.
- [35] L.A. Curtiss; K. Raghavachari. Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy. Kluwer Academic press, Netherlands (1995), 139.
- [36] K. Raghavachari; L.A. Curtiss. Modern Electronic Structure Theory. World Scientific, Singapore (1995), 991.
- [37] Curtiss, Larry A.; Raghavachari, Krishnan; Redfern, Paul C.; Rassolov, Vitaly; Pople, John. Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing first and second-row atoms. Journal of Chemical Physics (1998), 109(18), 7764-7776.
- [38] Curtiss, Larry A.; Raghavachari, Krishnan; Redfern, Paul C.; Stefanov, Boris B. Assessment of complete basis set methods for calculation of enthalpies of formation. Journal of Chemical Physics (1998), 108(2), 692-697.
- [39] Curtiss, Larry A.; Raghavachari, Krishnan; Redfern, Paul C.; Pople, John A. Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation. Journal of Chemical Physics (1997), 106(3), 1063-1079.
- [40] Curtiss, Larry A.; Raghavachari, Krishnan; Trucks, Gary W.; Pople, John A. Gaussian-2 theory for molecular energies of first- and second-row compounds. Journal of Chemical Physics (1991), 94(11), 7221-30.
- [41] Petersson, G. A.; Tensfeldt, Thomas G.; Montgomery, J. A., Jr. A complete basis set model chemistry. III. The complete basis set-quadratic configuration interaction family of methods. Journal of Chemical Physics (1991), 94(9), 6091-101
- [42] Curtiss, L.A.; Redfern, P.C.; Raghavachari, K.; Rassolov, V.; Pople, J.A. J. Chem. Phys. 1999, 110, 4703-4709
- [43] W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton und J. A. Pople: GAUSSIAN 70. Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 237, 1970.
- [44] Gaussian 03, Revision B.04, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J.

- Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, und J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [45] Å. Frisch; M. J. Frisch: Gaussian 98 User's Reference. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, Zweite Auflage, 1999.
- [46] M.J. Frisch, Gaussian 03, Revision B.04, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [47] A. Klamt, J. Phys. Chem., 1995, 99, 2224-2235.
- [48] UNIFAC programm from Sandler, S. I. Chemical and Engineering Thermodynamics, Second Edition (J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1989).
- [49] S. Kapteina „Zur Thermodynamik reaktiver Gleichgewichte und intramolekularer H-Brücken. Experimentelle und quantenchemische Untersuchungen“, Diss., Rostock, 2005, 21-36.
- [50] L. Negadi, G. Ghanem, A. Ait-Kaci, J. Jose, J. Physico-Chemical Data 3(1997) 53-61.
- [51] W.V. Steele, R.D. Chirico, S.E. Knipmeyer, J. Chem. Eng. Data 42(1997) 1008-1020.
- [52] A. Rodriguez, J. Canosa, A. Dominguez, J. Tojo, J. Chem. Eng. Data 47(2002) 1098-1102.
- [53] D.R. Stull, Ind. Eng. Chem. 39(1947) 517-540.
- [54] Verevkin, S.P. J. Chem. Eng. Data 2000, 45, 953.
- [55] Verevkin, S.P. J. Chem. Eng. Data 2002, 47, 1071.
- [56] Roganov, G.N.; Pisarev, P.N.; Emel'yanenko, V.N.; Verevkin, S.P. J. Chem. Eng. Data 2005, 50, 1114.
- [57] Emel'yanenko, V.N.; Kabo, G.J.; Verevkin, S.P. J. Chem. Eng. Data 2006, 51, 79.
- [58] Emel'yanenko, V.N.; Toktonov, A.V.; Kozlova, S.A.; Verevkin, S.P.; Andrushko, V.; Andrushko, N.; Börner, A. J. Phys. Chem. A 2008, in press.
- [59] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail>
- [60] J.K. Choi, M.J. Joncich, J. Chem. Eng. Data 16(1971) 87-90.
- [61] M. Mansson, J. Chem. Thermodyn. 4(1972) 865-871.
- [62] Carson, A.S.; Fine, D.H.; Gray, P.; Laye, P.G. J. Chem. Soc. B 1971, 1611.
- [63] Sinke, G.C.; Hildenbrand, D.L.; McDonald, R.A.; Kramer, W.R.; Stull, D.R. J. Phys. Chem. 1958, 62, 1461
- [64] E.L. Krasnykh, S.P. Verevkin, B. Koutek, J. Doubisky, J. Chem. Thermodyn. 38(2006) 717-723.
- [65] S.P. Verevkin, E.L. Krasnykh, J.S. Wright, Phys. Chem. Chem. Phys. 5(2003) 2605-2611.
- [66] Mei, F.; Li, G.; Wang, H. Huaxue Gongcheng (Xi'an, China) 2001, 29, 56.
- [67] Steele, W.V.; Chirico, R.D.; Knipmeyer, S.E.; Nguyen, A.; Smith, N.K. J. Chem. Eng. Data 1997, 42, 1037.
- [68] Mansson, M., J. Chem. Thermodyn. 1972, 4, 865-871.
- [69] Kusano, K. Thermochim. Acta 1985, 88, 109.
- [70] Kiparisova, E. G.; Rabinovich, I. B. Dokl. Phys. Chem. (Engl. Transl.) 1971, 199, 675.
- [71] Friestad, G.K.; Marie, J.C.; Suh, Y.S.; Qin, J., J. Org. Chem. 2006, 71, 7016.
- [72] Raghavachari, K.; Stephanov, B. B.; Curtiss, L. J. Chem. Phys. 1997, 106, 6764.
- [73] Notario, R.; Castaño, O.; Abboud, J.-L. M.; Gomperts, R.; Frutos, L. M.; Palmeiro, R. J. Org. Chem. 1999, 64, 9011.
- [74] Pedley, J. P.; Naylor, R. D.; Kirby, S. P. Thermochemical Data of Organic Compounds, 2nd Ed. Chapman and Hall: London. 1986.
- [75] Verevkin, S.P.; Emel'yanenko, V.N.; Toktonov, A.V.; Kozlova, S.A.; Chernyak, Y.; Schäffner, B.; Börner, A. J. Chem. Thermodyn. 2008, submitted.
- [76] Benson, S. W. Thermochemical Kinetics. Wiley: New York. 1976
- [77] Cohen, N. J. Phys. Chem. Ref. Data 1996, 25, 1411
- [78] Guthrie, J.P. J. Phys. Chem. A 2001, 105, 9196.
- [79] Edward, F.C.B.; Betsy, M.R. J. Phys. Chem. A 2006, 110, 1005.
- [80] Yu, J.; Sumathi, R.; Green, W.H.Jr. J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 12685.
- [81] Lay, T.H.; Bozzelli, J.W.; Dean, A.M.; Ritter, E.R. J. Phys. Chem. 1995, 99, 14514.
- [82] Wiberg, K.B.; Bader, R.F.; Lau, C.D. J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 1001.

- 
- [83] Rice, B.M.; Pai, Sh.V.; Hare, J. *Combustion and Flame* 1999, 118, 445.
  - [84] Herndon, W.C.; Biedermann, P.U.; Agranat, I. *J.Org.Chem.* 1998, 63, 7445.
  - [85] Ibrahim, M.R. *J. Phys. Org. Chem.* 1990, 3, 126.
  - [86] Dewar, M. J.S. *J. Phys. Chem.* 1985, 89, 2145.
  - [87] Wiberg, K.B. *J. Comput. Chem.* 1984, 5, 197.
  - [88] Kozlova, S.A.; Emel'yanenko, V.N.; Georgieva, M.; Verevkin, S.P.; Chernyak, Y.; Schäffner, B.; Börner, A. *J. Chem. Thermodyn.* 2008, in press.
  - [89] Krasnykh, E.L.; Verevkin, S.P. Koutek, B.; Doubisky, J. *J. Chem. Thermodyn.* 2006, 38, 717.
  - [90] Wadsö, I. *Acta Chem. Scand.* 1966, 20, 544.
  - [91] Verevkin, S.P.; Emel'yanenko, V. N. *Fluid Phase Equilib.* 2008, in press.
  - [92] Mato, F.; Cepeda, E. *Anales de Quim.* 1985, 81, 405.
  - [93] Wadsö, I. *Acta Chem. Scand.* 1960, 14, 561.
  - [94] T. Wei, M. Wang, W. Wei, Y. Sun, B. Zhong, *Green Chem.* 2003, 5, 343-346.
  - [95] M. Aresta, A. Dibendetto, In *Carbon Dioxide: Recovery and Utilization*, Aresta, M.; Ed.: Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Boston, London, 2003, pp. 211-260.
  - [96] T. Tatsumi, Y. Watanabe, K. A. Koyano, *Chem. Comm*, 1996, 2281-2282.
  - [97] X. Zhao, N. Sun, S. Wang, F. Li, Y. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47, 1365-1369.
  - [98] F. Knifton, R.G. Duranleau, *J. Mol. Cat.*, 1991, 67, 689-399.
  - [99] Zhang, Y. Luo, *Chem. React. Eng. Tech.*, 1991, 7, 10-19.
  - [100] S.P. Verevkin, A. Heintz, *J. Chem. Eng. Data*, 2001, 46, 41-46.
  - [101] Verevkin, S.P.; Heintz, A. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 2002, 728-733
  - [102] Verevkin, S.P.; Toktonov, A; Chernyak, Y; Schäffner, B.; Börner, A. *Fluid Phase Equilib.* 2008, in press.
  - [103] D.P. Biddiscombe, R.R. Collerson, R. Handley, E.F.G. Herington, J.F. Martin, J.F., C.H.S. Sprake, *Thermodynamic Properties of Organic Oxygen Compounds. Part 8. Purification and Vapor Pressures of the Propyl and Butyl Alcohols*, *J. Chem. Soc.*, 1963, 1954-1957.
  - [104] J.P. Pedley, R.D. Naylor, S.P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, 2nd Ed. Chapman and Hall, London, 1986.
  - [105] S.P. Verevkin, *Determination of vapor pressures and enthalpies of vaporization of 1,2-alkanediols*, *Fluid Phase Equilibria*, 2004, 224, 23-29.
  - [106] D. Ambrose, C.H.S. Sprake, *J. Chem. Thermodyn.*, 1970, 2, 631-645.
  - [107] A. Heintz, S. Kapteina, S.P. Verevkin, *J. Phys. Chem.(B)* 2007, 111, 10975-10984.
  - [108] H. Moureu, M. Dode, *Bull. Soc. Chim. France*, 1937, 4, 637-647.
  - [109] P. Knauth, R.J. Sabbah, *Chem. Thermodyn.*, 1989, 21, 203-210.
  - [110] P.J. Gardner, K.S. Hussain, *J. Chem. Thermodyn.* 1972, 4, 819-827.
  - [111] G.S. Parks, T.J. West, B.F. Naylor, P.S. Fujii, L.A. McClaine, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, 68, 2524-2527.
  - [112] L.A. McClaine, *Thermodynamic data for some compounds containing carbon hydrogen and oxygen*, Ph.D. Thesis for Stanford University, 1947, 1-57.
  - [113] O.J. Schierholz, M.L. Staples, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 2709-2711.
  - [114] L.M. Thomas, R. Meatyard, *J. Chem. Soc., Inorg., Phys., Teoret.* 1966, 92-96.
  - [115] R.M. Stephenson, S. Malanowski, *Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds*, Elsevier, New York, 1987.
  - [116] P. Knauth, R. Sabbah, *Thermochim. Acta* 1990, 164, 145-152.
  - [117] W.V. Wilding, L.C. Wilson, G.M. Wilson, *AIChE Data Series* 1991, 1, 6-24.
  - [118] W.V. Steele, R.D. Chirico, S.E. Knipmeyer, A. Nguyen, *J. Chem. Eng. Data* 2002, 47, 689-699.
  - [119] R. Xie, C. Chen, *Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao*, 1993, 7(3), 267-271
  - [120] A.S. Tataavarti, D. Dollimore, K.S. Alexander, *Pharm. Sci.* 2002, 4, 1-11.
  - [121] G.I. Csonka, I. G. Csizmadia, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, 245, 419-428.
  - [122] T. Oie, I.A. Topol, S.K. Burt, *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 1121-1128.
  - [123] M. Plass, A. Kolbe, *Z. Phys. Chem.* 2003, 217, 1085-1096.



- [124] V. N. Emel'yanenko, A. V. Toktonov, S. A. Kozlova, S. P. Verevkin, V. Andrushko, N. Andrushko, A. Börner J. Phys. Chem. A., 2008, 112, 4036-4045.
- [125] V.N Emel'yanenko, S.P. Verevkin, J. Phys. Chem. A, 2005, 109, 3960-3966.
- [126] V.N. Emel'yanenko, A. Strutynska, S.P. Verevkin, J. Phys. Chem. A, 2005, 109, 4375 – 4380.
- [127] A. Heintz, S. Kapteina, S.P. Verevkin, J. Phys. Chem.B, 2007, 111, 6552-6562.
- [128] Perego, C.; Ingallina, P. Catal. Today. 2002, 73, 3-22.
- [129] Sheldon, R. Chem. Commun. 2001, 2399-2407.
- [130] Sheldon, R. Green Chem. 2005, 7, 267-278.
- [131] Valkenberg, M.H.; de Castro, C.; Hölderich, W.F. Green Chem. 2002, 4, 88-94.
- [132] Brausch, N.; Metlen, A.; Wasserscheid, P. Chem. Commun. 2004, 1552-1553.
- [133] C. Castro, Sauvage, E.; Valkenberg, M.H.; Hölderich, W.F. J. Catal. 2000, 196, 86-94.
- [134] Hussey, C.L. Pure Appl. Chem. 1988, 60, 1763-1772.
- [135] Boon, J. A.; Levisky, J.A.; Pflug, J. L.; Wilkes, J. S. J. Org. Chem. 1986, 51, 480-483.
- [136] Nesterova, T.N.; Verevkin, S.P.; Karasejva, S.Ja.; Rozhnov, A.M.; Tsvetkov, V.F. Russ. J. Phys. Chem. (Engl.Transl.) 1984, 58, 297-298.
- [137] Verevkin S.P. J. Chem. Thermodyn. 1998, 30, 1029-1040.
- [138] Verevkin, S.P.; Heintz, A. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 2002, 728-733.
- [139] Prosen, E.J.; Johnson, W.H.; Rossini, F.D. J. Res. NBS, 1946, 36, 455-461.
- [140] Mo, O.; Yanez, M.; Elguero, J.; Roux, M.V.; Jimenez, P.; Davalos, J.Z.; Ribeiro da Silva, M. A. V.; Ribeiro da Silva, M.D.; Cabildo, P. J. Phys. Chem. A. 2003, 107, 366-371.
- [141] Verevkin S.P. J. Chem. Thermodyn. 2006, 38, 1111-1123.
- [142] Heintz, A.; Kapteina, S.; Verevkin, S.P. J. Phys. Chem. B 2007, 111, 6552-6562.
- [143] Verevkin, D.A.; Emel'yanenko, V.N.; Toktonov, A.V.; Chernyak, Y.; Schäffner, B.; Börner, A. J. Chem. Thermodyn. 2008, in press, Available online 09 May 2008.
- [144] Heintz, A.; Kapteina, S.; Verevkin, S.P. J. Phys. Chem.B 2007, 111, 10975-10984
- [145] Majer, V.; Svoboda, V., Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1985, 300.
- [146] Ruzicka, V.; Zabransky, M.; Ruzicka, K.; Majer, V. Thermochim. Acta 1994, 245, 121-144.
- [147] B. T. Zarka. Neue amphiphile Blockcopolymere für die mizellare Katalyse. Dissertationschrift, TU München, 2004
- [148] M. T. Reetz, Comprehensive Coordination Chemistry II 2004, 9, 509.
- [149] J. G. de Vries, A. H. M. de Vries, Eur. J. Org. Chem. 2003, 5, 799.
- [150] D. J. Cole-Hamilton, Science 2003, 299, 1702.
- [151] B. Auch-Schwelk, C. Kohlpaintner, Chemie in unserer Zeit 2001, 5, 306.
- [152] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, Angew. Chem. 1993, 105, 1588.
- [153] L. P. Barthel-Rosa, J. A. Gladysz, Coord. Chem. Rev. 1999, 190, 587.
- [154] P. Wasserscheid, *Chemie in unserer Zeit* 2003, 37, 52.
- [155] M. F. Sellin, I.Bach, J. M. Webster, F. Montilla, V. Rosa, T. Aviles, M. Poliakoff, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2002, 24, 4569.
- [156] E. Montflier, G. Fremy, Y. Castanet, A. Montreux, Angew. Chem. 1997, 107, 2450.
- [157] D. E. Bergbreiter, L. Zhang, V. M. Marignanam, J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 9295.
- [158] X. L. Zheng, J. Y. Jiang, X. Z. Liu, Z. L. Jin, Catal. Today 1998, 44, 175.
- [159] H. Morawetz, Adv. Catal.1969, 20, 341.
- [160] G. Oehme et. al., Angewandte Chemie, Int. Ed. 2005, 44, 7174-7199
- [161] Pfüller, U., "Mizellen-Vesikel-Mikroemulsionen", VEB Verlag Volk und Gesundheit, Berlin, 1986
- [162] Chung-Ching Yu, Lobban, L. L. Admicellar Catalysis in Surfactant Adsorption and Surface Solubilization., ACI Symposium Series; 615, Chapter 5
- [163] H.-D. Dörfler „Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme“, Springer Verlag, Berlin Heidelberg 2002.
- [164] P.C. Hiemenz, R. Rajagopalan; Principles of colloid and surface chemistry, Marcel Decker Inc., 1997, s. 370.

- 
- [165] I. Wadsö "Design and Testing of a microreaktion Calorimeter." *Acta Chemica Scandinavica* 1968(22), 927-937.
- [166] D. Fennell evans, A. Yamauchi, G. Jason Wel, Victor A. Bloomfield „Micelle Size in ethylammonounnitate AS Determined By Classical and Quasi-Elastic Light Scattering“ *J. Phys. Chem.* 1983, 87, 3537-3541.
- [167] S. Thomaier, W. Kunz "Aggregates in Mixtures of Ionic Liquids" *Journal of Molecular Liquids*, 2006, in press.
- [168] J. D. Holbrey, K. R. Seddon „The Phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquids crystals." *J. Chem.. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 2133-2139.
- [169] Stefan Paula, Willy Sues, Jürgen Tuchtenhagen and alfred Blume. „Thermodynamics of Micelle Formation as a Function of Temperature: a High Sensitivity Titrations Calorimetry Study." *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 11742-11751.
- [170] K.S. Birdi "Calorimetric determination of the enthalpy of micellle formation in aqueous media". *Colloid and Polymer Sci.* 1983, 261, 45-48.
- [171] S. Paredes, M. Tribout, J. Ferreira, J. Lionis "A microcalorimetric method of determination of critical micellar concentration and enthalpy of micellization" *Colloid and Polymer*, 1976, 254, 637-642
- [172] E.D.Goddard, G.C.Benson "Heat of Micelle formation of sodium dodecylsulfate." *Trans. Faraday Soc.* 1956, 52, 409-413.
- [173] H. Kishimoto, K. Simida "The Effect of Temperature on the Heats and Micelle Formation of Sodium Dodecyl Sulfate *Chem. Farm. Bull.* 1974, 22(5), 1108-1118.
- [174] G. Pilcher, M. N. Jones, L. Espada, H.A. Skinner "Enthalpy of micellization I. Sodium n-dodecylsulfate." *J. Chem. Thermodynamics*, 1969, 1, 381-392.
- [175] G. Pilcher, M. N. Jones, L. Espada "Enthalpy of micellization III. Sodium n-dodecylsulfate and n-dodecyltrimethylammonium bromide in aqueous urea." *J. Chem. Thermodynamics*, 1970, 2, 333-340.
- [176] A. Heintz, D.V. Kulikov, S. P. Verevkin, *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001), 1526-1529.
- [177] A. Heintz, D.V. Kulikov, S.P. Verevkin, *J. Chem. Thermodyn.* 34 (2002), 1341-1347.
- [178] A. Heintz, D.V. Kulikov, S.P. Verevkin, *J. Chem. Eng. Data* 47 (2002), 894-899.
- [179] S.P. Verevkin, T.V. Vasiltsova, E. Bich, A. Heintz, *Fluid Phase Equil.* 218 (2004), 165-175.
- [180] S.P. Verevkin, J. Safarov, E. Bich, E. Hassel, A. Heintz, *Fluid Phase Equil.* 236 (2005), 222-228.
- [181] W. Marczak, S.P. Verevkin, A. Heintz, *J. Sol. Chem.* 32 (2003), 519-526.
- [182] A. Heintz, L. Martinez Casás, I.A. Nesterov, V.N. Emel'yanenko, S.P. Verevkin, *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005), 1510-1514.
- [183] A. Heintz, S.P. Verevkin, *J. Chem. Eng. Data* 50, (2005), 1515-1519.
- [184] T.V. Vasiltsova, S.P. Verevkin, E. Bich, A. Heintz, R. Bogel-Lukasik, U. Domanska, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006), 213-218.
- [185] A. Heintz, W. Marczak, S.P. Verevkin, *Ionic Liquids IIIA: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities*; eds. R. D. Rogers, K. Seddon; ACS Symposium Series 901, American Chemical Society, Washington DC, 2005, Chapter 14, 187-206.
- [186] A. Heintz, *J. Chem. Thermodyn.* 37 (2005), 525-535.
- [187] A. Heintz, J.K. Lehmann, S.P. Verevkin, *Thermodynamic properties of Liquid Mixtures Containing Ionic Liquids: Ionic Liquids as Green Solvents: Progress & Prospects*; eds. R. D. Rogers, K. Seddon, ACS Symposium Series 856, American Chemical Society, Washington DC, 2003, Chapter 12, 134-150.
- [188] A. Heintz, S.P. Verevkin, D. Ondo, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006), 434-437.
- [189] A. Heintz, T.V. Vasiltsova, J. Safarov, E. Bich, S.P. Verevkin, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006), 648-655.
- [190] J. Safarov, S.P. Verevkin, E. Bich, A. Heintz, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006), 518-525.
- [191] I. A. Sumartschenkowa, S. P. Verevkin, T. V. Vasiltsova, E. Bich, A. Heintz, M. P. Shevelyova, G. J. Kabo, *J. Chem. Eng. Data* 52 (2006), 2138-2144.
- [192] A. Heintz, S.P. Verevkin, J.K. Lehmann, T.V. Vasiltsova, D. Ondo, *J. Chem.*

- Thermodynamics 39 (2007), 268-274.
- [193] M.P. Shevelyova, Dz.H. Zaitsau, Y.U. Paulechka, A.V. Blokhin, G.J. Kabo, S.P. Verevkin, A. Heintz, J. Chem. Eng. Data 52 (2007), 1360-1365.
- [194] Z.Lei, W. Arlt, P. Wasserscheid. Separation of 1-hexene and n-hexane with ionic liquids. Fluid Phase Equilibria 241 (2006) 290–299.
- [195] S. Hayashi, H. Hamaguchi Chem. Letters 33 (2004), 1590-1591.
- [196] Y. Yoshida, G. Saito J. Mater. Chem. 2006, 16, 1254-1262
- [197] Q.-G. Zhang, J.-Z. Yang, X.-M. Lu, J.-S. Gui, M. Huang, Fluid Phase Equilibria 226 (2004), 207-211.
- [198] A.J.B. Cruickshank, M.L. Windsor, C.L. Young, Proc. R. Soc. A295 (1966), 259-270.
- [199] D.W. Grant, Gas-Liquid Chromatography, van Nostrand Reinhold Company, London, 1971.
- [200] Tsonopoulos, C.; Ambrose, D., Vapor-Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. 3. Aromatic Hydrocarbons, J. Chem. Eng. Data, 1995, 40, 547-558.
- [201] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood, The properties of gases and liquids, 3<sup>rd</sup> ed., McGraw-Hill Chem. Eng. Series, New York, 1977.
- [202] J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E.G. Azevedo, Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria, 2<sup>nd</sup> ed., Prentice-Hall, New York, 1986.
- [203] K. Ruzicka, V. Majer, J.Phys.Chem. Ref. Data 23 (1994), 1-39.
- [204] W.V. Steele, R.D. Chirico, J. Phys. Chem. Ref. Data 22 (1993), 377-430.
- [205] D. Ambrose J. Walton, Pure and Appl. Chem. 61 (1989), 1395-1403.
- [206] T. M. Letcher, M. Marciniak, A. Marciniak, U. Domanska, J. Chem. Eng. Data 50 (2005), 1294-1298.
- [207] F. Mutelet, V. Butet, J.-N. Jaubert, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005), 4120 – 4127.
- [208] T.M. Letcher, U. Domanska, M. Marciniak; A. Marciniak, J. Chem. Thermodyn. 37 (2005), 587-593.

## **Anhang**

## Anhang A: Sättigungsdampfdrücke und Verdampfungsenthalpien von organischen Substanzen

**Tabelle A1:** Experimentelle Ergebnisse für die Sättigungsdampfdrücke  $p$  und  $\Delta_l^g H_m$  und  $\Delta_{cr}^g H_m$  aus den Transpirationsmessungen von Dimethylcarbonat:

$$\Delta_l^g H_m (298,15 \text{ K}) = (38,02 \pm 0,19) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln(p/\text{Pa}) = \frac{255,1}{R} - \frac{53945,8}{(R \cdot T/\text{K})} - \frac{53,4}{R} \ln\left(\frac{T/\text{K}}{298,15}\right)$$

$T^a/$ K	$m^b/$ mg	$V_{(\text{N}_2)}^c /$ $\text{dm}^3$	$\text{N}_2\text{-Strom}/$ $\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$p^d/$ Pa	$(p_{\text{exp}} - p_{\text{calc}})/$ Pa	$\Delta_l^g H_m /$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
274,2	34,62	0,514	2,06	1918,4	6,6	39,31
275,0	35,81	0,514	2,06	1981,3	-35,1	39,26
276,0	38,87	0,514	2,06	2143,5	4,4	39,21
276,9	41,42	0,514	2,06	2277,1	15,8	39,16
277,9	44,50	0,514	2,06	2433,8	29,9	39,11
280,7	52,48	0,514	2,06	2844,4	-9,3	38,96
283,2	28,74	0,244	0,98	3273,5	-32,5	38,82
285,8	33,93	0,244	0,98	3846,4	17,4	38,69
288,2	39,14	0,244	0,98	4424,4	40,1	38,56
290,8	43,67	0,242	0,97	4978,5	-83,1	38,42
293,1	50,14	0,242	0,97	5709,8	-23,1	38,30
295,7	59,28	0,242	0,97	6716,6	118,3	38,16
298,3	66,91	0,242	0,97	7570,4	18,3	38,02
300,7	75,64	0,242	0,97	8550,7	17,5	37,89
303,2	84,79	0,242	0,97	9675,8	9,0	37,75
304,1	87,56	0,242	0,97	9982,9	-97,0	37,71

<sup>a</sup> Temperatur der Sättigung <sup>b</sup> Masse des überführten Stoffes, kondensiert bei  $T = 243 \text{ K}$  <sup>c</sup> Das für die Überführung der Masse des Stoffes  $m$  benötigte Volumen Stickstoff <sup>d</sup> Dampfdruck bei Temperatur  $T$ , berechnet aus der Masse  $m$  und restlichem Dampfdruck bei  $T = 243 \text{ K}$

**Tabelle A1:** Experimentelle Ergebnisse für die Sättigungsdampfdrücke  $p$  und  $\Delta_l^g H_m$  und  $\Delta_{cr}^g H_m$  aus den Transpirationsmessungen von Diethylcarbonat

$$\Delta_l^g H_m (298,15 \text{ K}) = (44,35 \pm 0,22) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln(p/\text{Pa}) = \frac{276,3}{R} - \frac{64238,2}{(R \cdot T/\text{K})} - \frac{66,7}{R} \ln\left(\frac{T/\text{K}}{298,15}\right)$$

$T^a/$ K	$m^b/$ mg	$V_{(\text{N}_2)}^c /$ $\text{dm}^3$	$\text{N}_2\text{-Strom}/$ $\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$p^d/$ Pa	$(p_{\text{exp}} - p_{\text{calc}})/$ Pa	$\Delta_l^g H_m /$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
273,1	7,953	0,592	2,37	287,6	6,7	46,03
273,3	18,514	1,374	5,50	288,3	3,2	46,01
274,0	8,420	0,592	2,37	304,3	2,9	45,96
274,0	19,863	1,374	5,50	307,7	7,5	45,97
275,0	21,299	1,374	5,50	328,9	5,8	45,90
276,2	22,864	1,374	5,50	352,5	0,0	45,82
276,5	10,240	0,604	2,37	361,9	1,7	45,80
277,1	24,512	1,374	5,50	377,1	1,0	45,76
278,1	11,499	0,592	2,37	412,2	8,3	45,69
278,2	13,506	0,706	2,81	406,5	-0,3	45,69
282,4	17,560	0,660	2,64	558,3	13,0	45,41
283,1	16,215	0,592	2,37	579,3	5,4	45,36
283,3	18,922	0,706	2,81	558,7	-21,1	45,35
285,0	17,716	0,592	2,37	632,1	-20,4	45,23
286,8	24,696	0,664	2,66	776,9	41,5	45,11
288,2	24,013	0,629	2,22	790,7	-12,7	45,02
288,3	23,394	0,592	2,37	825,8	15,5	45,01
288,4	26,338	0,702	2,81	784,1	-29,9	45,01
291,8	32,551	0,669	2,66	1016,6	4,1	44,78
293,0	28,610	0,557	2,22	1051,2	-40,8	44,70
293,1	31,329	0,628	2,49	1041,6	-57,2	44,69
293,1	27,954	0,555	2,22	1033,0	-65,8	44,69
293,1	27,954	0,555	2,22	1037,9	-60,9	44,69
293,2	37,542	0,725	2,81	1078,0	-27,7	44,69
293,3	12,194	0,241	0,96	1064,2	-52,0	44,68
296,8	46,132	0,664	2,66	1447,4	67,1	44,44
298,0	44,372	0,624	2,49	1485,1	1,0	44,36
298,1	45,614	0,633	2,53	1516,3	23,3	44,36
298,1	17,453	0,251	1,00	1454,8	-42,7	44,35
298,2	18,168	0,249	0,96	1535,6	33,5	44,35
301,8	22,700	0,248	0,99	1907,1	48,8	44,11
303,0	24,276	0,251	1,00	2010,2	18,0	44,03
303,1	27,341	0,284	1,02	2021,1	17,3	44,02
303,1	24,670	0,251	1,01	2056,5	52,7	44,02
303,3	22,812	0,241	0,96	1988,0	-39,0	44,01
306,8	29,196	0,248	0,99	2453,2	-19,2	43,78
307,8	32,479	0,251	1,00	2688,5	67,1	43,71
308,2	30,486	0,242	0,96	2635,6	-37,1	43,68
308,2	32,644	0,256	1,02	2688,9	16,2	43,68
308,2	32,003	0,251	1,01	2668,6	-11,5	43,68
310,9	37,405	0,253	0,99	3073,9	-24,5	43,50

---

<i>Fortsetzung</i>						
313,3	41,378	0,238	0,95	3654,4	130,4	43,34
315,0	45,629	0,241	0,96	3963,3	108,5	43,23
315,2	48,077	0,256	1,02	3948,5	53,1	43,22

---

<sup>a</sup> Temperatur der Sättigung <sup>b</sup> Masse des überführten Stoffes, kondensiert bei  $T = 243 \text{ K}$  <sup>c</sup> Das für die Überführung der Masse des Stoffes  $m$  benötigte Volumen Stickstoff <sup>d</sup> Dampfdruck bei Temperatur  $T$ , berechnet aus der Masse  $m$  und restlichem Dampfdruck bei  $T = 243 \text{ K}$

**Tabelle A1:** Experimentelle Ergebnisse für die Sättigungsdampfdrücke  $p$  und  $\Delta_l^g H_m$  und  $\Delta_{cr}^g H_m$  aus den Transpirationsmessungen von Dipropylcarbonat

$$\Delta_l^g H_m (298,15 \text{ K}) = (53,22 \pm 0,29) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln(p/\text{Pa}) = \frac{307,8}{R} - \frac{78529,7}{(R \cdot T/\text{K})} - \frac{84,9}{R} \ln\left(\frac{T/\text{K}}{298,15}\right)$$

$T^a/$ K	$m^b/$ mg	$V_{(\text{N}_2)}^c /$ $\text{dm}^3$	$\text{N}_2\text{-Strom}/$ $\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$p^d/$ Pa	$(p_{\text{exp}} - p_{\text{calc}})/$ Pa	$\Delta_l^g H_m /$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
273,9	2,45	1,465	5,86	29,55	-0,47	55,28
274,6	2,52	1,461	5,85	28,97	-2,82	55,22
275,7	2,87	1,465	5,86	34,25	-0,75	55,13
276,3	3,09	1,465	5,86	36,88	0,00	55,08
278,3	3,21	1,237	4,95	44,84	1,03	54,91
280,0	4,48	1,465	5,86	52,91	2,32	54,76
281,7	5,05	1,495	5,98	58,59	0,29	54,62
283,2	5,83	1,465	5,86	68,51	2,28	54,49
283,4	5,01	1,237	4,95	69,71	2,67	54,47
285,3	6,98	1,465	5,86	81,82	3,63	54,31
288,2	3,04	0,524	2,10	99,15	0,36	54,06
290,1	1,75	0,270	1,08	109,59	-4,90	53,90
293,3	4,81	0,549	2,20	149,04	3,57	53,63
295,3	2,68	0,270	1,08	165,68	-3,12	53,46
298,3	3,46	0,279	1,11	210,59	0,55	53,21
300,7	4,01	0,270	1,08	248,38	-0,81	53,00
303,3	4,95	0,279	1,11	300,39	1,63	52,78
305,7	5,70	0,270	1,08	353,37	0,15	52,58
308,3	6,95	0,279	1,11	421,35	2,36	52,36
312,0	8,57	0,270	1,08	530,76	-2,72	52,05
313,1	9,26	0,279	1,11	559,40	-14,85	51,95
314,1	10,19	0,283	1,13	608,20	-3,68	51,86
315,5	11,16	0,283	1,13	666,11	0,01	51,75
318,2	13,08	0,279	1,11	789,77	2,54	51,52

<sup>a</sup> Temperatur der Sättigung <sup>b</sup> Masse des überführten Stoffes, kondensiert bei  $T = 243 \text{ K}$  <sup>c</sup> Das für die Überführung der Masse des Stoffes  $m$  benötigte Volumen Stickstoff <sup>d</sup> Dampfdruck bei Temperatur  $T$ , berechnet aus der Masse  $m$  und restlichem Dampfdruck bei  $T = 243 \text{ K}$



**Tabelle A1:** Experimentelle Ergebnisse für die Sättigungsdampfdrücke  $p$  und  $\Delta_l^g H_m$  und  $\Delta_{cr}^g H_m$  aus den Transpirationsmessungen von Dibutylcarbonat

$$\Delta_l^g H_m (298,15 \text{ K}) = (62,88 \pm 0,38) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln(p/\text{Pa}) = \frac{338,6}{R} - \frac{93140,6}{(R \cdot T/\text{K})} - \frac{101,5}{R} \ln\left(\frac{T/\text{K}}{298,15}\right)$$

$T^a/$ K	$m^b/$ mg	$V_{(\text{N}_2)}^c /$ $\text{dm}^3$	$\text{N}_2\text{-Strom}/$ $\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$p^d/$ Pa	$(p_{\text{exp}} - p_{\text{calc}})/$ Pa	$\Delta_l^g H_m /$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
287,1	0,84	1,398	2,40	8,56	-0,23	64,00
290,1	1,13	1,414	2,42	11,34	-0,20	63,70
292,9	1,31	1,230	2,11	15,11	0,21	63,41
296,8	1,24	0,840	2,02	20,96	0,14	63,02
299,8	2,31	1,222	2,10	26,73	-0,16	62,71
300,6	2,48	1,190	2,04	29,18	0,38	62,63
302,1	2,77	1,165	2,00	33,70	1,17	62,48
303,1	1,86	0,747	1,28	34,93	-0,55	62,37
305,0	2,06	0,722	1,24	40,28	-0,94	62,19
306,1	2,37	0,743	1,27	44,75	-0,15	62,08
307,1	2,73	0,754	1,29	50,97	2,01	61,97
308,6	2,94	0,740	1,27	56,08	1,38	61,82
311,0	2,35	0,515	1,24	64,37	-1,94	61,57
313,2	3,05	0,539	1,29	79,57	1,39	61,35
315,2	2,85	0,431	1,29	93,08	2,12	61,14
317,6	3,10	0,415	1,24	105,09	-3,06	60,90
320,7	3,11	0,321	1,28	136,24	1,46	60,59
323,3	3,40	0,313	1,25	153,08	-8,79	60,33
324,9	4,14	0,316	1,27	184,26	3,12	60,16
326,2	4,62	0,322	1,29	201,71	4,05	60,03
329,1	5,16	0,309	1,24	235,94	-3,85	59,74

<sup>a</sup> Temperatur der Sättigung <sup>b</sup> Masse des überführten Stoffes, kondensiert bei  $T = 243 \text{ K}$  <sup>c</sup> Das für die Überführung der Masse des Stoffes  $m$  benötigte Volumen Stickstoff <sup>d</sup> Dampfdruck bei Temperatur  $T$ , berechnet aus der Masse  $m$  und restlichem Dampfdruck bei  $T = 243 \text{ K}$

**Tabelle A1:** Experimentelle Ergebnisse für die Sättigungsdampfdrücke  $p$  und  $\Delta_l^g H_m$  und  $\Delta_{cr}^g H_m$  aus den Transpirationsmessungen von Dibenzylcarbonat

$$\Delta_l^g H_m (298,15 \text{ K}) = (96,74 \pm 0,66) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln(p/\text{Pa}) = \frac{390,3}{R} - \frac{130969,7}{(R \cdot T/\text{K})} - \frac{114,8}{R} \ln\left(\frac{T/\text{K}}{298,15}\right)$$

$T^a/$ K	$m^b/$ mg	$V_{(\text{N}_2)}^c /$ $\text{dm}^3$	$\text{N}_2\text{-Strom}/$ $\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$p^d/$ Pa	$(p_{\text{exp}} - p_{\text{calc}})/$ Pa	$\Delta_l^g H_m /$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
341,7	0,64	17,95	8,97	0,36	0,01	91,75
344,8	0,42	8,82	8,97	0,49	0,02	91,39
345,0	0,43	9,03	9,04	0,49	0,01	91,37
346,7	0,73	12,87	8,87	0,58	0,02	91,17
349,1	0,60	9,03	9,04	0,68	-0,02	90,90
349,2	0,40	5,96	8,94	0,69	-0,02	90,89
351,2	0,67	8,20	8,95	0,83	-0,01	90,66
353,8	0,41	4,06	9,03	1,03	-0,02	90,36
354,2	0,72	7,02	9,16	1,04	-0,05	90,31
356,4	0,66	5,19	7,24	1,29	-0,03	90,06
359,2	0,62	3,76	9,03	1,68	0,01	89,74
359,3	0,64	3,73	8,96	1,73	0,05	89,73
361,5	0,80	4,22	7,24	1,91	-0,11	89,48
362,7	0,64	2,98	8,94	2,20	-0,03	89,34
364,3	0,94	3,73	8,96	2,57	0,03	89,15
367,5	0,79	2,48	4,25	3,27	-0,01	88,79
369,6	0,86	2,19	4,37	4,00	0,13	88,55
369,6	0,83	2,12	4,25	3,99	0,13	88,55
371,6	0,82	1,82	4,37	4,58	0,07	88,32
373,6	0,75	1,46	4,37	5,22	-0,04	88,09

<sup>a</sup> Temperatur der Sättigung <sup>b</sup> Masse des überführten Stoffes, kondensiert bei  $T = 243 \text{ K}$  <sup>c</sup> Das für die Überführung der Masse des Stoffes  $m$  benötigte Volumen Stickstoff <sup>d</sup> Dampfdruck bei Temperatur  $T$ , berechnet aus der Masse  $m$  und restlichem Dampfdruck bei  $T = 243 \text{ K}$

**Tabelle A1:** Experimentelle Ergebnisse für die Sättigungsdampfdrücke  $p$  und  $\Delta_l^g H_m$  und  $\Delta_{cr}^g H_m$  aus den Transpirationsmessungen von tert-Butylphenylcarbonat

$$\Delta_l^g H_m (298,15 \text{ K}) = (67,57 \pm 0,28) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln(p/\text{Pa}) = \frac{336,92}{R} - \frac{96903,91}{(R \cdot T/\text{K})} - \frac{98,4}{R} \ln\left(\frac{T/\text{K}}{298,15}\right)$$

$T^a/$ K	$m^b/$ mg	$V_{(\text{N}_2)}^c /$ $\text{dm}^3$	$\text{N}_2$ - Strom/ $\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$p^d/$ Pa	$(p_{\text{exp}} - p_{\text{calc}})/$ Pa	$\Delta_l^g H_m /$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
293,5	2,08	9,80	6,53	2,67	-0,03	68,03
296,5	2,25	7,88	6,59	3,59	0,01	67,73
299,5	2,08	5,54	6,59	4,71	0,00	67,44
302,5	2,42	4,89	6,52	6,21	0,05	67,14
305,4	2,44	3,81	6,52	8,05	0,12	66,86
308,4	2,71	3,26	6,52	10,43	0,19	66,56
311,3	2,99	2,84	6,56	13,16	0,12	66,28
313,3	1,70	1,37	4,12	15,64	0,29	66,08
314,4	2,99	2,24	6,56	16,69	-0,09	65,97
317,4	3,72	2,19	6,56	21,27	-0,02	65,68
318,6	2,52	1,37	4,12	23,20	-0,18	65,56
320,5	4,50	2,19	6,56	25,69	-1,37	65,37
323,5	4,66	1,73	4,16	33,76	-0,20	65,08
328,5	5,39	1,39	4,16	48,79	-0,23	64,58
333,5	5,38	0,970	4,16	69,54	-0,25	64,09
338,5	2,78	0,350	1,50	100,04	1,97	63,60
343,4	3,95	0,375	1,50	132,60	-2,64	63,12
348,5	5,64	0,370	1,48	191,87	5,19	62,62

<sup>a</sup> Temperatur der Sättigung <sup>b</sup> Masse des überführten Stoffes, kondensiert bei  $T = 243 \text{ K}$  <sup>c</sup> Das für die Überführung der Masse des Stoffes  $m$  benötigte Volumen Stickstoff <sup>d</sup> Dampfdruck bei Temperatur  $T$ , berechnet aus der Masse  $m$  und restlichem Dampfdruck bei  $T = 243 \text{ K}$

**Tabelle A1:** Experimentelle Ergebnisse für die Sättigungsdampfdrücke  $p$  und  $\Delta_l^g H_m$  und  $\Delta_{cr}^g H_m$  aus den Transpirationsmessungen von Diphenylcarbonat

$$\Delta_{cr}^g H_m (298,15 \text{ K}) = (104,54 \pm 0,53) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln(p/\text{Pa}) = \frac{355,06}{R} - \frac{116536,55}{(R \cdot T/\text{K})} - \frac{40,22}{R} \ln\left(\frac{T/\text{K}}{298,15}\right)$$

$T^a/$ K	$m^b/$ mg	$V_{(N_2)}^c /$ $\text{dm}^3$	$N_2\text{-Strom}/$ $\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$p^d/$ Pa	$(p_{\text{exp}} - p_{\text{calc}})/$ Pa	$\Delta_l^g H_m /$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
308,2	1,33	301,8	6,75	0,051	0,00	104,14
310,1	0,86	139,8	6,79	0,071	0,00	104,06
313,2	0,71	82,22	6,75	0,099	0,00	103,94
318,1	1,32	83,08	6,79	0,184	0,00	103,74
323,2	1,16	37,69	6,79	0,353	0,01	103,54
328,1	0,91	16,98	6,75	0,612	-0,01	103,34
331,0	2,03	26,43	6,75	0,875	0,02	103,23
333,2	3,00	31,04	6,75	1,10	0,00	103,14
336,6	1,67	12,11	8,16	1,59	-0,01	103,00
338,0	2,56	15,30	6,75	1,91	0,04	102,94
341,0	1,83	8,12	6,75	2,57	0,00	102,82
341,2	2,03	8,98	8,16	2,61	-0,02	102,82
342,9	1,27	4,30	5,61	3,36	0,21	102,75
342,9	1,17	4,30	5,61	3,14	-0,01	102,75
343,0	1,84	6,75	6,75	3,11	-0,07	102,74
344,1	2,30	7,20	6,75	3,65	0,06	102,70
345,2	1,40	3,83	5,61	4,17	0,15	102,65
345,3	1,96	5,81	6,11	3,88	-0,16	102,65
345,9	1,70	4,30	5,61	4,56	0,26	102,63
345,9	1,70	4,30	5,61	4,56	0,26	102,63
346,5	2,30	5,51	6,75	4,79	0,19	102,60
347,5	1,42	3,18	5,61	5,10	0,03	102,56
348,3	2,20	4,61	6,75	5,43	-0,08	102,53
348,7	1,93	4,02	5,61	5,53	-0,20	102,51
350,6	1,29	2,15	5,61	6,95	0,01	102,44
350,8	2,26	3,94	8,16	6,62	-0,46	102,43
351,3	1,44	2,43	5,61	6,84	-0,60	102,41

<sup>a</sup> Temperatur der Sättigung <sup>b</sup> Masse des überführten Stoffes, kondensiert bei  $T = 243 \text{ K}$  <sup>c</sup> Das für die Überführung der Masse des Stoffes  $m$  benötigte Volumen Stickstoff <sup>d</sup> Dampfdruck bei Temperatur  $T$ , berechnet aus der Masse  $m$  und restlichem Dampfdruck bei  $T = 243 \text{ K}$

**Tabelle A1:** Experimentelle Ergebnisse für die Sättigungsdampfdrücke  $p$  und  $\Delta_l^g H_m$  und  $\Delta_{cr}^g H_m$  aus den Transpirationsmessungen von Diphenylcarbonat

$$\Delta_l^g H_m (298,15 \text{ K}) = (80,93 \pm 0,32) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln(p/\text{Pa}) = \frac{348,22}{R} - \frac{110687,84}{(R \cdot T/\text{K})} - \frac{99,8}{R} \ln\left(\frac{T/\text{K}}{298,15}\right)$$

$T^a/$ K	$m^b/$ mg	$V_{(\text{N}_2)}^c /$ $\text{dm}^3$	$\text{N}_2\text{-Strom}/$ $\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$p^d/$ Pa	$(p_{\text{exp}} - p_{\text{calc}})/$ Pa	$\Delta_l^g H_m /$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
354,5	1,54	1,87	5,61	9,39	-0,07	75,31
355,0	1,49	1,75	3,63	9,73	-0,11	75,26
356,3	3,73	3,93	3,63	10,76	-0,03	75,13
357,2	1,83	1,81	3,63	11,58	0,12	75,04
357,2	1,84	1,87	5,61	11,46	0,00	75,04
358,0	1,86	1,78	5,61	12,10	-0,03	74,96
358,7	2,14	1,87	5,61	13,04	0,30	74,89
359,2	1,69	1,45	3,63	13,36	0,16	74,84
359,7	1,66	1,40	5,61	13,85	0,19	74,79
360,1	1,93	1,59	5,61	13,91	-0,14	74,75
361,1	2,23	1,70	6,79	15,18	0,13	74,66
362,8	2,05	1,40	5,61	16,95	0,04	74,49
363,3	1,98	1,27	3,63	17,93	0,43	74,44
365,1	2,05	1,21	5,61	19,46	-0,29	74,26
365,6	4,57	2,65	6,35	19,94	-0,48	74,21
367,3	1,95	0,97	3,63	23,12	0,25	74,04
367,6	2,77	1,40	5,61	22,89	-0,43	74,01
368,1	3,58	1,70	6,79	24,05	-0,05	73,96
368,9	3,10	1,40	5,61	25,39	0,00	73,88
371,0	2,79	1,12	5,61	28,76	-0,34	73,67
371,3	1,88	0,72	1,35	30,09	0,42	73,64
373,2	2,35	0,81	1,35	33,37	-0,23	73,44
373,7	3,66	1,21	5,61	34,43	-0,14	73,40
376,9	4,50	1,21	5,61	42,14	-0,10	73,08
377,2	2,21	0,58	1,35	43,31	0,28	73,05
378,2	2,18	0,54	1,35	46,47	0,57	72,94
379,2	2,11	0,49	1,35	49,08	0,29	72,84
381,5	2,09	0,43	1,35	56,20	0,13	72,61

<sup>a</sup> Temperatur der Sättigung <sup>b</sup> Masse des überführten Stoffes, kondensiert bei  $T = 243 \text{ K}$  <sup>c</sup> Das für die Überführung der Masse des Stoffes  $m$  benötigte Volumen Stickstoff <sup>d</sup> Dampfdruck bei Temperatur  $T$ , berechnet aus der Masse  $m$  und restlichem Dampfdruck bei  $T = 243 \text{ K}$

**Tabelle A2:** Sättigungsdampfdruck  $p$  und Verdampfungsenthalpie  $\Delta_l^g H_m$  von ( $\pm$ )-1,2-Propandiol

$$\Delta_l^g H_m (298,15 \text{ K}) = (67,09 \pm 0,36) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln(p/\text{Pa}) = \frac{309,34}{R} - \frac{84982,26}{R \cdot (T/K)} - \frac{60,0}{R} \ln\left(\frac{T/K}{298,15}\right)$$

$T/\text{K}^a$	$m/\text{mg}^b$	$V(\text{N}_2)^c/\text{dm}^3$	$\text{N}_2\text{-Strom}/\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$p/\text{Pa}^d$	$(p_{\text{exp}} - p_{\text{calc}})/\text{Pa}$	$\Delta_l^g H_m/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
293,5	3,62	9,87	9,11	11,87	-0,18	67,38
298,4	3,99	6,83	9,11	18,91	-0,05	67,08
303,4	4,24	4,63	9,11	29,68	0,11	66,78
306,3	4,10	3,45	4,14	38,48	0,49	66,61
309,3	4,82	3,24	4,14	48,16	-0,79	66,43
312,3	4,11	2,07	4,14	64,34	1,62	66,25
313,3	2,80	1,33	4,00	67,84	-0,20	66,19
316,3	3,77	1,36	4,08	89,71	3,16	66,01
316,3	4,63	1,72	4,14	86,90	0,34	66,01
318,3	4,10	1,33	4,00	99,34	-2,00	65,89
320,4	3,70	1,02	4,08	117,26	-2,02	65,76
321,3	4,02	1,02	4,08	127,56	-0,26	65,71
322,5	4,47	1,03	4,14	139,72	-0,34	65,64
323,5	4,84	1,00	4,00	156,29	5,22	65,58
325,4	5,47	1,02	4,08	173,44	-0,73	65,46
326,4	5,83	1,02	4,08	184,67	-2,90	65,40
327,4	6,36	1,03	4,14	198,84	-3,05	65,34
328,6	6,67	1,00	4,00	215,47	-4,91	65,27
329,5	7,57	1,02	4,08	239,91	4,66	65,22

<sup>a</sup> Temperatur der Sättigung <sup>b</sup> Masse des bei  $T=243 \text{ K}$  kondensierten Stoffes <sup>c</sup> das für die Überführung der Masse  $m$  vom Stoff benötigte Stickstoffvolumen <sup>d</sup> Sättigungsdampfdruck bei der Temperatur  $T$ , berechnet aus Masse  $m$  und Restdampfdruckes  $p_{\text{rest}}$  des Stoffes bei  $T = 243 \text{ K}$

**Tabelle A2:** Sättigungsdampfdruck  $p$  und Verdampfungsenthalpie  $\Delta_l^g H_m$  von (±)-1,2-Propandiol <sup>e</sup>

$$\Delta_l^g H_m(298,15 \text{ K})^e = (68,30 \pm 0,52) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln(p/\text{Pa}) = \frac{313,24}{R} - \frac{86192,52}{R \cdot (T, \text{K})} - \frac{60,0}{R} \ln\left(\frac{T, \text{K}}{298,15}\right)$$

$T/\text{K}^a$	$m/\text{mg}^b$	$V(\text{N}_2)^c / \text{dm}^3$	$\text{N}_2\text{-Strom} / \text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$p/\text{Pa}^d$	$(p_{\text{exp}} - p_{\text{calc}})/\text{Pa}$	$\Delta_l^g H_m / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
283,5	4,39	33,49	2,80	4,27	-0,06	69,19
288,2	3,39	16,10	2,80	6,85	-0,14	68,90
298,2	2,27	3,82	2,80	19,24	0,98	68,30
301,3	3,10	4,01	2,80	25,00	0,77	68,12
306,4	3,35	2,94	2,80	36,90	-1,17	67,81
310,4	4,23	2,71	2,80	50,59	-3,03	67,57
312,3	7,11	3,58	2,50	64,24	1,37	67,46
313,2	4,76	2,29	2,50	67,11	-0,63	67,40
316,2	4,95	1,77	2,50	90,48	3,90	67,22
319,3	5,24	1,50	2,50	113,00	2,06	67,04
322,3	5,83	1,35	2,50	139,12	-1,18	66,86
325,3	4,83	0,895	2,50	174,67	-1,88	66,68
328,3	4,21	0,625	2,50	217,83	-3,28	66,50
331,3	4,09	0,480	2,50	275,74	0,11	66,32

<sup>a</sup> Temperatur der Sättigung <sup>b</sup> Masse des bei  $T=243 \text{ K}$  kondensierten Stoffes <sup>c</sup> das für die Überführung der Masse  $m$  vom Stoff benötigte Stickstoffvolumen <sup>d</sup> Sättigungsdampfdruck bei der Temperatur  $T$ , berechnet aus Masse  $m$  und Restdampfdruckes  $p_{\text{rest}}$  des Stoffes bei  $T = 243 \text{ K}$

**Tabelle A2:** Sättigungsdampfdruck  $p$  und Verdampfungsenthalpie  $\Delta_l^g H_m$  von S-(+)-1,2-Propandiol;

$$\Delta_l^g H_m (298,15 \text{ K}) = (68,70 \pm 0,31) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln(p/\text{Pa}) = \frac{312,77}{R} - \frac{86590,23}{R \cdot (T/\text{K})} - \frac{60,0}{R} \ln\left(\frac{T/\text{K}}{298,15}\right)$$

$T/\text{K}^a$	$m/\text{mg}^b$	$V(\text{N}_2)^c / \text{dm}^3$	$\text{N}_2\text{-Strom} / \text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$p/\text{Pa}^d$	$(p_{\text{exp}} - p_{\text{calc}})/\text{Pa}$	$\Delta_l^g H_m / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
293,5	1,67	5,55	5,13	9,68	0,27	68,98
297,4	1,64	3,84	5,13	13,71	0,08	68,75
301,4	1,83	2,99	5,13	19,68	-0,03	68,51
303,3	3,35	4,61	3,95	23,41	0,02	68,40
305,4	1,85	2,14	5,13	27,76	-0,42	68,27
310,4	1,87	1,43	5,03	42,22	-1,20	67,97
310,4	1,90	1,45	5,13	42,05	-1,37	67,97
313,4	2,25	1,32	3,95	54,85	-0,99	67,79
315,4	2,59	1,26	5,03	66,24	0,38	67,67
318,4	3,49	1,32	3,95	85,22	1,26	67,49
320,4	3,05	0,988	3,95	99,22	0,78	67,37
320,5	2,18	0,708	1,21	98,91	-0,31	67,36
323,4	5,26	1,32	3,95	128,41	3,97	67,19
323,5	2,07	0,505	1,21	131,78	6,37	67,18
324,5	2,12	0,505	1,21	134,94	-0,49	67,12
325,3	4,32	0,988	3,95	140,61	-3,37	67,08
326,5	4,62	0,988	3,95	150,38	-7,34	67,00
327,3	2,11	0,404	1,21	167,57	0,05	66,96
328,4	2,32	0,404	1,21	184,05	2,14	66,89
328,5	5,98	1,05	3,95	182,44	-0,84	66,88
331,4	2,29	0,313	1,21	234,64	7,62	66,71
333,3	2,55	0,313	1,21	261,58	0,98	66,60
335,4	3,14	0,334	1,21	303,00	0,11	66,47
338,4	3,48	0,303	1,21	368,46	-5,61	66,29

<sup>a</sup> Temperatur der Sättigung <sup>b</sup> Masse des bei 243K kondensierten Stoffes <sup>c</sup> das für die Überführung der Masse  $m$  vom Stoff benötigte Stickstoffvolumen <sup>d</sup> Sättigungsdampfdruck bei der Temperatur  $T$ , berechnet aus Masse  $m$  und Restdampfdruckes  $p_{\text{rest}}$  des Stoffes bei  $T = 243 \text{ K}$ . <sup>e</sup> Erste experimentelle Daten aus der Arbeit [105]



**Tabelle A3:** Sättigungsdampfdruck  $p$  und Verdampfungsenthalpie  $\Delta_l^g H_m$  von 1-Methyl-4-tert-Butylbenzol

$$\Delta_l^g H_m (298,15 \text{ K}) = (52,22 \pm 0,14) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln(p/\text{Pa}) = \frac{282,11}{R} - \frac{72883,64}{R \cdot (T/\text{K})} - \frac{69,3}{R} \ln\left(\frac{T/\text{K}}{298,15}\right)$$

$T/\text{K}^a$	$m/\text{mg}^b$	$V(\text{N}_2)^c / \text{dm}^3$	Flow/ $\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$p/\text{Pa}^d$	$(p_{\text{exp}} - p_{\text{calc}})/\text{Pa}$	$\Delta_l^g H_m / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
273,5	2,36	2,950	4,92	13,96	0,6	53,93
276,5	3,33	3,277	4,92	17,51	0,1	53,72
278,6	2,57	2,130	4,92	20,70	-0,1	53,57
280,7	2,49	1,721	4,92	24,63	-0,1	53,43
283,8	2,57	1,393	4,92	31,29	-0,2	53,22
288,3	3,16	1,202	1,13	44,30	-0,5	52,91
293,2	3,22	0,845	1,13	63,84	-1,1	52,56
298,2	2,85	0,517	1,13	91,80	-1,0	52,22
303,1	2,76	0,366	1,13	125,2	-5,1	51,88
308,0	3,09	0,282	1,13	181,6	0,3	51,54
308,0	2,76	0,255	1,02	179,6	-1,6	51,54
310,0	3,14	0,255	1,02	204,3	-2,0	51,40
313,0	4,35	0,282	1,13	254,0	5,1	51,19
315,0	4,35	0,255	1,02	282,8	0,6	51,05
317,9	24,80	1,216	4,56	335,7	-1,6	50,85
318,0	5,19	0,255	1,02	336,9	-1,4	50,85
319,9	6,12	0,260	1,02	389,4	8,1	50,71
322,9	7,42	0,263	1,13	466,3	13,2	50,51

<sup>a</sup> Temperatur der Sättigung <sup>b</sup> Masse des bei  $T=243 \text{ K}$  kondensierten Stoffes <sup>c</sup> das für die Überführung der Masse  $m$  vom Stoff benötigte Stickstoffvolumen <sup>d</sup> Sättigungsdampfdruck bei der Temperatur  $T$ , berechnet aus Masse  $m$  und Restdampfdruckes  $p_{\text{rest}}$  des Stoffes bei  $T = 243 \text{ K}$

**Tabelle A3:** Sättigungsdampfdruck  $p$  und Verdampfungsenthalpie  $\Delta_l^g H_m$  von 1-Methyl-3-tert-Butylbenzol

$$\Delta_l^g H_m (298,15 \text{ K}) = (51,09 \pm 0,32) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln(p/\text{Pa}) = \frac{280,24}{R} - \frac{71756,25}{R \cdot (T/\text{K})} - \frac{69,3}{R} \ln\left(\frac{T/\text{K}}{298,15}\right)$$

$T/\text{K}^a$	$m/\text{mg}^b$	$V(\text{N}_2)^c / \text{dm}^3$	Flow/ $\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$p/\text{Pa}^d$	$(p_{\text{exp}} - p_{\text{calc}})/\text{Pa}$	$\Delta_l^g H_m / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
274,4	2,06	1,919	2,02	19,49	0,6	52,74
278,4	2,63	1,784	2,02	26,22	-0,2	52,47
283,0	2,78	1,313	2,02	37,03	-1,1	52,15
288,2	3,36	1,044	2,02	55,31	-1,4	51,79
293,4	3,16	0,640	2,02	84,05	0,9	51,43
298,1	2,78	0,404	2,02	116,8	1,0	51,10
302,7	3,20	0,337	2,02	160,2	1,9	50,78
308,2	3,20	0,236	2,02	228,0	1,3	50,40
313,5	2,61	0,141	2,02	309,9	-5,8	50,03
318,5	3,62	0,141	2,02	429,2	2,9	49,69

<sup>a</sup> Temperatur der Sättigung <sup>b</sup> Masse des überführten Stoffes, kondensiert bei  $T = 243 \text{ K}$  <sup>c</sup> Das für die Überführung der Masse des Stoffes  $m$  benötigte Volumen Stickstoff <sup>d</sup> Dampfdruck bei Temperatur  $T$ , berechnet aus der Masse  $m$  und restlichem Dampfdruck bei  $T = 243 \text{ K}$

**Tabelle A3:** Sättigungsdampfdruck  $p$  und Verdampfungsenthalpie  $\Delta_l^g H_m$  von 1,4-Di-tert-Butylbenzol

$$\Delta_l^g H_m (298,15 \text{ K}) = (61,39 \pm 0,26) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln(p/\text{Pa}) = \frac{296,06}{R} - \frac{82972,76}{R \cdot (T/\text{K})} - \frac{72,4}{R} \ln\left(\frac{T/\text{K}}{298,15}\right)$$

$T/\text{K}^a$	$m/\text{mg}^b$	$V(\text{N}_2)^c / \text{dm}^3$	Flow/ $\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$p/\text{Pa}^d$	$(p_{\text{exp}} - p_{\text{calc}})/\text{Pa}$	$\Delta_l^g H_m / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
354,2	13,57	0,469	4,27	376,7	0,3	57,33
359,0	12,91	0,344	4,27	488,2	0,2	56,98
356,5	12,80	0,390	4,27	426,2	-0,6	57,17
364,3	13,38	0,265	4,27	654,2	10,5	56,60
361,8	12,89	0,297	4,27	564,1	-1,4	56,78
366,5	15,00	0,269	4,27	723,6	3,6	56,44
369,2	12,20	0,192	4,27	823,1	-1,1	56,25
366,6	10,62	0,192	4,27	716,3	-7,3	56,43
372,1	13,94	0,192	4,27	940,4	-10,2	56,04
374,2	15,37	0,192	4,27	1036,4	-15,7	55,88
376,5	17,37	0,192	4,27	1171,5	-2,5	55,72
383,3	23,99	0,192	4,27	1617,2	9,3	55,23
379,8	20,41	0,192	4,27	1376,2	6,2	55,48
381,8	22,36	0,192	4,27	1507,6	5,7	55,33

<sup>a</sup> Temperatur der Sättigung <sup>b</sup> Masse des bei  $T=243 \text{ K}$  kondensierten Stoffes <sup>c</sup> das für die Überführung der Masse  $m$  vom Stoff benötigte Stickstoffvolumen <sup>d</sup> Sättigungsdampfdruck bei der Temperatur  $T$ , berechnet aus Masse  $m$  und Restdampfdruckes  $p_{\text{rest}}$  des Stoffes bei  $T = 243 \text{ K}$



## Anhang B: Verbrennungskalorimetrische Untersuchungen

**Tabelle B1:** Ergebnisse der Verbrennungsexperimente bei  $T = 298,15 \text{ K}$  ( $p^\circ = 0,1 \text{ MPa}$ ) von tert-Butyl-Phenylcarbonat

	1	2	3	4	5
$m(\text{Substanz})/\text{g}^b$	0,424616	0,42597	0,459969	0,43503	0,429445
$m'(\text{kal. Faden})/\text{g}^b$	0,003052	0,002935	0,003022	0,003084	0,003449
$m''(\text{PE})/\text{g}^b$	0,285592	0,290685	0,279903	0,305219	0,30005
$\Delta T_c/\text{K}^c$	1,74499	1,76344	1,79765	1,82687	1,80065
$(\epsilon_{\text{calor}}) \cdot (-\Delta T_c)/\text{J}$	-25838,3	-26111,4	-26618	-27050,6	-26662,4
$(\epsilon_{\text{cont}}) \cdot (-\Delta T_c)/\text{J}$	-32,09	-32,52	-33,21	-33,95	-33,39
$\Delta U_{\text{decomp HNO}_3}/\text{J}$	48,98	48,98	50,17	50,77	50,77
$\Delta U_{\text{corr}}/\text{J}^d$	10,27	10,38	10,77	10,8	10,62
$-m' \cdot \Delta_c u'/\text{J}$	51,72	49,73	51,21	52,26	58,44
$-m'' \cdot \Delta_c u''/\text{J}$	13240,33	13476,45	12976,58	14150,26	13910,62
$\Delta_c u^\circ(\text{liq})/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	-29483,3	-29481,8	-29485,6	-29470,4	-29492,4

$$\epsilon = 14807,1 \pm 0,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

<sup>a</sup> Bedeutung der Symbole ist in [21] geklärt:  $T_h = 298,15 \text{ K}$ ;  $V(\text{Bombe}) = 0,3414 \text{ dm}^3$ ;  $p^i(\text{gas}) = 3,04 \text{ MPa}$ ;  $m^i(\text{H}_2\text{O}) = 1,00 (1,01) \text{ g}$ ; <sup>b</sup> Massen der Stoffe mit Berücksichtigung der Auftriebkorrektur gegeben <sup>c</sup>  $\Delta T_c = T^f - T^i + \Delta T_{\text{corr}}$ ;  $(\epsilon_{\text{cont}}) \cdot (-\Delta T_c) = (\epsilon_{\text{cont}}^i) \cdot (T^i - 298,15 \text{ K}) + (\epsilon_{\text{cont}}^f) \cdot (298,15 \text{ K} - T^f + \Delta T_{\text{corr}})$  <sup>d</sup>  $\Delta U_{\text{corr}}$ , Korrektur zu den Standardbedingungen [21] <sup>f</sup>  $\epsilon_{\text{calor}} = 10086,84 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

**Tabelle B2:** Ergebnisse der Verbrennungsexperimente bei  $T = 298,15 \text{ K}$  ( $p^\circ = 0,1 \text{ MPa}$ ) von Diphenylcarbonat

	1	2	3	4	5	6
$m \text{ (Substanz) / g}^b$	0,346791	0,501827	0,499317	0,467661	0,488729	0,492536
$m'(\text{kal. Faden}) / \text{g}^b$	0,003111	0,004227	0,003863	0,003699	0,004422	0,004237
$\Delta T_c / \text{K}^c$	0,67499	0,97598	0,97074	0,90958	0,95116	0,95829
$(\epsilon_{\text{calor}}) \cdot (-\Delta T_c) / \text{J}$	-9991,23	-14446,4	-14368,9	-13464,2	-14079,1	-14184,6
$(\epsilon_{\text{cont}}) \cdot (-\Delta T_c) / \text{J}$	-10,63	-15,71	-15,62	-14,57	-15,25	-15,41
$\Delta U_{\text{corr}} / \text{J}^d$	6,77	10,1	10,04	9,35	9,8	9,9
$-m' \cdot \Delta_c u' / \text{J}$	52,72	71,63	65,46	62,68	74,93	71,8
$\Delta_c u^\circ (\text{liq}) / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	-28669,6	-28656,1	-28657,2	-28667,7	-28665,4	-28664,5

$\epsilon = 14802,0 \pm 1,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

<sup>a</sup> Bedeutung der Symbole ist in [21] geklärt:  $T_h = 298,15 \text{ K}$ ;  $V(\text{Bombe}) = 0,3414 \text{ dm}^3$ ;  $p^i(\text{gas}) = 3,04 \text{ MPa}$ ;  $m^i(\text{H}_2\text{O}) = 1,00 \text{ (1,01) g}$ ; <sup>b</sup> Massen der Stoffe mit Berücksichtigung der Auftriebskorrektur gegeben <sup>c</sup>  $\Delta T_c = T^f - T^i + \Delta T_{\text{corr}}$ ;  $(\epsilon_{\text{cont}}) \cdot (-\Delta T_c) = (\epsilon_{\text{cont}}^i) \cdot (T^i - 298,15 \text{ K}) + (\epsilon_{\text{cont}}^f) \cdot (298,15 \text{ K} - T^f + \Delta T_{\text{corr}})$  <sup>d</sup>  $\Delta U_{\text{corr}}$ , Korrektur zu den Standardbedingungen [21] <sup>f</sup>  $\epsilon_{\text{calor}} = 10086,84 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

**Tabelle B3:** Ergebnisse der Verbrennungsexperimente bei  $T = 298,15 \text{ K}$  ( $p^\circ = 0,1 \text{ MPa}$ ) von Dibenzylcarbonat

	1	2
$m \text{ (Substanz) /g}^b$	0,440316	0,353159
$m' \text{ (kal. Faden) /g}^b$	0,003863	0,00311
$m'' \text{ (Öl) /g}^b$	0,04121	0,104557
$\Delta T_c /K^c$	1,04507	1,06132
$(\varepsilon_{\text{calor}}) \cdot (-\Delta T_c) /J$	-15469,2	-15709,7
$(\varepsilon_{\text{cont}}) \cdot (-\Delta T_c) /J$	-17,05	-17,43
$\Delta U_{\text{decomp HNO}_3} /J$	0	0
$\Delta U_{\text{corr}} /J^d$	8,93	7,89
$-m' \cdot \Delta_c u' /J$	65,46	52,7
$-m'' \cdot \Delta_c u'' /J$	1904,87	4832,99
$\Delta_c u^\circ \text{ (liq) / (J} \cdot \text{g}^{-1})$	-30675,6	-30676,1

$$\varepsilon = 14802,0 \pm 1,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

<sup>a</sup> Bedeutung der Symbole ist in [21] geklärt:  $T_h = 298,15 \text{ K}$ ;  $V(\text{Bombe}) = 0,3414 \text{ dm}^3$ ;  $p^i(\text{gas}) = 3,04 \text{ MPa}$ ;  $m^i(\text{H}_2\text{O}) = 1,00 \text{ (1,01) g}$ ; <sup>b</sup> Massen der Stoffe mit Berücksichtigung der Auftriebskorrektur gegeben <sup>c</sup>  $\Delta T_c = T^f - T^i + \Delta T_{\text{corr}}$ ;  $(\varepsilon_{\text{cont}}) \cdot (-\Delta T_c) = (\varepsilon_{\text{cont}}^i) \cdot (T^i - 298,15 \text{ K}) + (\varepsilon_{\text{cont}}^f) \cdot (298,15 \text{ K} - T^f + \Delta T_{\text{corr}})$  <sup>d</sup>  $\Delta U_{\text{corr}}$ , Korrektur zu den Standardbedingungen [21] <sup>f</sup>  $\varepsilon_{\text{calor}} = 10086,84 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

**Tabelle B4:** Ergebnisse der kalorimetrischen Experimente an 1,2-Propandiol bei 298,15 K und  $p^0=0,1\text{MPa}$

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m (Substanz) /g <sup>b</sup>	0,237849	0,227086	0,232610	0,233675	0,235269	0,220776	0,231938	0,228527	0,232141	0,216214
m'(kal. Faden) /g <sup>b</sup>	0,001280	0,001276	0,001136	0,001272	0,000991	0,001064	0,001157	0,001113	0,001105	0,001098
m''(PE) /g <sup>b</sup>	0,290255	0,296016	0,301786	0,294078	0,301201	0,301703	0,294631	0,315558	0,297348	0,301980
$\Delta T_c /K^c$	1,8999	1,9001	1,9392	1,9107	1,9470	1,9119	1,9067	1,9977	1,9229	1,9056
$(\epsilon_{\text{calor}}) \cdot (-\Delta T_c) /J$	-19163,91	-19165,93	-19560,32	-19272,85	-19639,0	-19284,95	-19232,50	-20150,40	-19395,91	-19221,41
$(\epsilon_{\text{cont}}) \cdot (-\Delta T_c) /J$	-28,70	-28,71	-29,55	-28,92	-29,48	-28,85	-28,51	-30,19	-29,20	-28,72
$\Delta U_{\text{decomp HNO}_3} /J$	7,76	7,17	8,06	37,63	38,82	8,36	7,76	40,61	39,42	38,23
$\Delta U_{\text{corr}} /J^d$	5,61	5,62	5,76	5,54	5,64	5,64	5,64	5,80	5,56	5,50
$-m' \cdot \Delta_c u' /J$	21,69	21,62	19,25	21,55	16,79	18,03	19,61	18,86	18,72	18,61
$-m'' \cdot \Delta_c u'' /J$	13454,63	13721,67	13989,14	13631,84	13962,02	13985,29	13657,47	14627,53	13783,42	13998,13
$\Delta_c u^o (\text{liq}) /(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	-23977,1	-23949,3	-23935,6	-23987,2	-23994,7	-23990,3	-24017,3	-24013,7	-24028,4	-24002,4

<sup>a</sup> Bedeutung der Symbole ist in [21] geklärt:  $T_h = 298,15 \text{ K}$ ;  $V(\text{Bombe}) = 0,3414 \text{ dm}^3$ ;  $p^i(\text{gas}) = 3,04 \text{ MPa}$ ;  $m^i(\text{H}_2\text{O}) = 1,00 \text{ (1,01) g}$ ; <sup>b</sup> Massen der Stoffe mit Berücksichtigung der Auftriebskorrektur gegeben <sup>c</sup>  $\Delta T_c = T^f - T^i + \Delta T_{\text{corr}}$ ;  $(\epsilon_{\text{cont}}) \cdot (-\Delta T_c) = (\epsilon_{\text{cont}}^i) \cdot (T^i - 298,15 \text{ K}) + (\epsilon_{\text{cont}}^f) \cdot (298,15 \text{ K} - T^f + \Delta T_{\text{corr}})$  <sup>d</sup>  $\Delta U_{\text{corr}}$ , Korrektur zu den Standardbedingungen [21] <sup>f</sup>  $\epsilon_{\text{calor}} = 10086,84 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$



**Tabelle B5:** Brutto-Formel, Schmelztemperatur  $T_m$ , Dichte,  $\rho$  ( $T = 293\text{ K}$ ), Wärmekapazität  $c_p$  (bei  $T = 298,15\text{ K}$ ) und Volumenausdehnungskoeffizient (Expansionskoeffizient)  $(\delta V/\delta T)_p$  der untersuchten Stoffe

Substanz	Formel	$T_m$ K	$\rho$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$c_p^b$ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{ g}^{-1}$	$10\cdot(\delta V/\delta T)_p^c$ $\text{dm}^3\cdot\text{K}^{-1}$
Dibenzylcarbonat	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$	303,0 <sup>d</sup>	1,30 <sup>a</sup>	1,20	1,0
tert-Butylphenylcarbonat	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$		1,05 <sup>a</sup>	1,20	1,0
Diphenylcarbonat	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$	351,9 <sup>e</sup>	1,32 <sup>e</sup>	1,23 <sup>e</sup>	0,1
1,2-Propandiol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$		1,03 <sup>f</sup>	2,50 <sup>f</sup>	1,0

<sup>a</sup> Gemessen mit einem Pyknometer. <sup>b</sup> Berechnet nach der Methode von Chickos and Acree [14-18]

<sup>c</sup> Abgeschätzt für Flüssigkeiten und feste Stoffe

<sup>d</sup> Cao, M.; Meng, Y.; Lu, Y. React. Kin. Catal. Lett. 2006, 88, 251

<sup>e</sup> Sakakura, T.; Choi, J. C.; Yasuda, H. Chem. Rev. 2007, 107, 2365

<sup>f</sup> G.S. Parks, H.M. Huffman, J. Phys. Chem., 1927, 31, 1842-1855



## **Anhang C: Matrix für die Berechnungen der thermodynamischen Eigenschaften**

**Tabelle C1:** Matrix der experimentellen Ergebnisse und Gruppenbeiträge für die Berechnung der Bildungsenthalpien von Dialkylcarbonat in der Gasphase bei 298,15 K (in kJ·mol<sup>-1</sup>)

Substanz	CO(O) <sub>2</sub>	C(-O)(H <sub>3</sub> )	C(O)(H <sub>2</sub> )(C)	C(-O)(H)(C <sub>2</sub> )	C(-O)(C <sub>3</sub> )	(C-C) <sub>1-4</sub>	C(C)(H <sub>3</sub> )	C(C <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> )	$\Delta H_f$ (g)		$\Delta$
									ab initio	$\Delta H_f$ g. additiv	
diMe-carbonat	1	2	0	0	0	0	0	0	-570,37	-570,28	-0,09
Me-Et-carbonat	1	1	1	0	0	0	1	0	-604,52	-602,78	-1,74
diEt-carbonat	1	0	2	0	0	0	2	0	-638,65	-635,28	-3,37
Me-Pr-carbonat	1	1	1	0	0	0	1	1	-624,61	-625,68	1,07
Et-Pr-carbonat	1	0	2	0	0	0	2	1	-658,73	-658,18	-0,55
diPr-carbonat	1	0	2	0	0	0	2	2	-678,81	-681,08	2,27
Me- <i>iso</i> -Pr-carbonat	1	1	0	1	0	0	2	0	-643,24	-643,45	0,21
Et- <i>iso</i> -Pr-carbonat	1	0	1	1	0	0	3	0	-677,34	-675,95	-1,39
Di- <i>iso</i> -Pr-carbonat	1	0	0	2	0	0	4	0	-716,03	-716,62	0,59
di-Bu-carbonat	1	0	2	0	0	2	2	4	-720,04	-722,20	2,16
di- <i>tert</i> -Bu-carbonat	1	0	0	0	2	0	6	0	-778,88	-779,06	0,18
Me- <i>tert</i> -Bu-carbonat	1	1	0	0	1	0	3	0	-675,04	-674,67	-0,37
Me-Bu-carbonat	1	1	1	0	0	1	1	2	-645,23	-646,24	1,01
	-487,64	-41,32	-32,50	-31,85	-21,75	2,34	-41,32	-22,90	Mittelwert		± 1,1

**Tabelle C2:** Matrix der experimentellen Ergebnisse und Gruppenbeiträge für die Berechnung der Verdampfungsenthalpien von Dialkylcarbonat bei 298,15 K (in kJ·mol<sup>-1</sup>)

Substanz	CO(O) <sub>2</sub>	(C=O,O)	C(-O)(C <sub>3</sub> )	C(O)(H <sub>2</sub> )(C)	C(O)(H)(C <sub>2</sub> )	C(O)(H <sub>3</sub> )	Ph(O)	(C-C) <sub>1-4</sub>	C(C)(H <sub>3</sub> )	C(C <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> )	C(C <sub>3</sub> )(H)	$\Delta H_{\text{vap exp}}$	$\Delta H_{\text{vap add}}$	$\Delta$
di-Me-carbonat	1	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	38,02	38,42	-0,40
di-Et-carbonat	1	0	0	2	0	0	0	0	2	0	0	44,35	43,70	0,65
di-Pr-carbonat	1	0	0	2	0	0	0	0	2	2	0	53,22	53,46	-0,24
di-Bu-carbonat	1	0	0	2	0	0	0	2	2	4	0	62,88	63,42	-0,54
Et-acetat	0	1	0	1	0	0	0	0	2	0	0	35,60	34,44	1,16
Pr-acetat	0	1	0	1	0	0	0	0	2	1	0	39,10	39,32	-0,22
Bu-acetat	0	1	0	1	0	0	0	1	2	2	0	43,60	44,30	-0,70
iso-Pr-acetat	0	1	0	0	1	0	0	0	3	0	0	37,20	36,21	0,99
iso-Pr-iso-butanoat	0	1	0	0	1	0	0	0	4	0	1	43,00	44,51	-1,51
sec-Bu-acetat	0	1	0	0	1	0	0	1	3	1	0	41,70	41,19	0,51
tert-Bu-acetat	0	1	1	0	0	0	0	0	4	0	0	38,00	36,88	1,12
tert-Am-acetat	0	1	1	0	0	0	0	2	4	1	0	40,30	41,96	-1,66
tert-Am-propionat	0	1	1	0	0	0	0	2	4	2	0	45,30	46,84	-1,54
Ph-acetat	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	0	54,80	53,82	0,98
tert-Bu-Ph-carbonat	1	0	1	0	0	0	1	0	3	0	0	67,57	65,52	2,05
di-Ph-carbonat	1	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	80,93	82,46	-1,53
Me-acetat	0	1	0	0	0	1	0	0	1	0	0	32,60	31,80	0,80
	27,04	20,42	-6,3	2,64	-1,28	5,69	27,71	0,10	5,69	4,88	2,61	Mittelwert		±0,98



## **Anhang D: Gleichgewichtszusammensetzungen der reaktiven Systeme**

**Tabelle D1:** System Propylencarbonat (PC) + Butanol-1 (BuOH)  $\Leftrightarrow$  1,2-Propandiol (PD) + Dibutylcarbonat (DBC). Experimentell ermittelte Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung und Werte  $K_x$  in der flüssigen Phase, berechnet aus der Gl. 4.1 ( $T$  ist die Temperatur des Experimentes;  $n$  ist die Anzahl der Bestimmungen der Zusammensetzung während des Gleichgewichtsstadiums;  $x_i$  ist Molenbruch des Komponentes, gemessen mit GC)

T/K	n	$x_{PC}$	$x_{BuOH}$	$x_{PD}$	$x_{DBC}$	$\gamma_{PC}^a$	$\gamma_{BuOH}^a$	$\gamma_{PD}^a$	$\gamma_{DBC}^a$	$K_\gamma^a$	$K_x(Gl. 4.2)_b$	$K_a(Gl. 4.2)_c$
303,2	24	0,0624	0,7435	0,0955	0,0986	3,830262543	1,021653098	1,334189165	2,155779597	0,72	0,27±0,04	0,196
	16	0,0390	0,7814	0,1066	0,0730	4,204594895	1,010365726	1,303675301	2,318959167	0,70	0,33±0,03	0,230
313,2	14	0,0680	0,7224	0,1082	0,1014	3,392271717	1,022283305	1,320459603	2,067527895	0,77	0,31±0,04	0,238
	8	0,0671	0,7542	0,0833	0,0954	3,462624093	1,020814808	1,3296191	2,049314281	0,76	0,21±0,03	0,157
	16	0,0613	0,7390	0,1047	0,0950	3,481971373	1,018814473	1,316476501	2,092675498	0,76	0,30±0,03	0,226
	26	0,0377	0,8002	0,0938	0,0683	3,84532975	1,008452291	1,300432693	2,20924633	0,73	0,26±0,06	0,195
323,2	28	0,0446	0,7980	0,0847	0,0727	3,416584917	1,00956971	1,301386832	2,065936594	0,77	0,22±0,04	0,167
	23	0,0303	0,8220	0,0945	0,0532	3,597941477	1,005129732	1,280191915	2,172710182	0,77	0,25±0,04	0,188
	8	0,0593	0,7664	0,0894	0,0849	3,243157557	1,014991999	1,30751236	2,013631221	0,79	0,22±0,03	0,172
333,2	25	0,0467	0,7718	0,1016	0,0799	3,057586013	1,009936715	1,290900582	1,971979045	0,82	0,29±0,04	0,238
	26	0,0499	0,7611	0,1144	0,0746	3,025306171	1,010455481	1,276476337	2,004276885	0,83	0,29±0,04	0,245
343,2	19	0,0296	0,7886	0,1612	0,0206	2,962358199	1,007668211	1,201567999	2,189034196	0,87	0,18±0,03	0,158
	10	0,0310	0,8200	0,1130	0,0360	2,984993681	1,004531436	1,239825446	2,050133371	0,84	0,19±0,04	0,165
353,2	32	0,0304	0,8231	0,0906	0,0559	2,738993836	1,00378354	1,265189382	1,863030532	0,85	0,22±0,04	0,210
358,2	15	0,0380	0,8037	0,0981	0,0602	2,575286963	1,004964553	1,258915467	1,813034879	0,88	0,24±0,04	0,211
363,2	33	0,0201	0,8610	0,0897	0,0292	2,626126246	1,001895604	1,239540951	1,852922014	0,87	0,18±0,05	0,153
373,2	20	0,0384	0,8185	0,0910	0,0521	2,324756959	1,00392952	1,245664285	1,705502502	0,91	0,18±0,07	0,167
	27	0,0287	0,8337	0,0942	0,0434	2,373627676	1,002667742	1,239961933	1,734019424	0,90	0,20±0,04	0,185

<sup>a</sup>  $\gamma_i$  und  $K_\gamma$  berechnet mit COSMO-RS [47]

<sup>b</sup> Ungenauigkeit ist als doppelte Standardabweichung definiert

<sup>c</sup>  $K_a = K_x \cdot K_\gamma$  mit  $K_x$  aus den experimentellen Daten und  $K_\gamma$  berechnet mit COSMO-RS [47]



**Tabelle D2:** System Ethylencarbonat (EC) + Methanol (MeOH)  $\rightleftharpoons$  1,2-Ethandiol (ED) + Dimethylcarbonat (DMC). Experimentell ermittelte Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung und Werte  $K_x$  in der flüssigen Phase, berechnet aus der Gl. 4.1 ( $T$  ist die Temperatur des Experimentes;  $n$  ist die Anzahl der Bestimmungen der Zusammensetzung während des Gleichgewichtsstadiums;  $x_i$  ist Molenbruch des Komponentes, gemessen mit GC)

T/K	$x_{EC}$	$x_{MeOH}$	$x_{ED}$	$x_{DMC}$	$\gamma_{EC}^a$	$\gamma_{MeOH}^a$	$\gamma_{ED}^a$	$\gamma_{DMC}^a$	$K_\gamma^a$	$K_x$ (Gl. 4.1)	$K_a$ (Gl. 4.2) <sup>b</sup>
373,2	0,0783	0,7435	0,0838	0,0944	0,65465396	0,02374781	0,014105888	0,53081838	0,875	0,136	0,119
383,2	0,1062	0,6637	0,1173	0,1129	0,52921962	0,03266657	0,03299445	0,4520839	0,926	0,188	0,174
393,2	0,1109	0,6811	0,1059	0,1021	0,48174611	0,0287092	0,02587936	0,42428673	0,941	0,143	0,135
398,2	0,1592	0,6027	0,1138	0,1243	0,37998318	0,04715183	0,05573324	0,35749335	0,986	0,147	0,145
398,2	0,1592	0,6027	0,1138	0,1243	0,50608611	0,01330833	0,00042596	0,44354564	0,927	0,147	0,109
403,2	0,0771	0,7561	0,0919	0,0749	0,44951752	0,02328766	0,01710225	0,40008863	0,946	0,118	0,106
403,2	0,1046	0,7128	0,0876	0,0950	0,48397112	0,01735887	0,00844025	0,41993997	0,930	0,112	0,115
403,2	0,0830	0,7419	0,0846	0,0905	0,40088945	0,02178988	0,01818068	0,36427136	0,961	0,124	0,116
413,2	0,1057	0,7039	0,0897	0,1007	0,35885026	0,01966201	0,01765009	0,33512728	0,975	0,121	0,125
423,2	0,1075	0,6967	0,0934	0,1024	0,39808767	0,01295156	0,00456425	0,35928049	0,954	0,128	0,118
423,2	0,0802	0,7475	0,0824	0,0899	0,65465396	0,02374781	0,014105888	0,53081838	0,875	0,124	0,119

<sup>a</sup>  $\gamma_i$  und  $K_\gamma$  berechnet mit COSMO-RS [47]

<sup>b</sup>  $K_a = K_x \cdot K_\gamma$  mit  $K_x$  aus den experimentellen Daten und  $K_\gamma$  berechnet mit COSMO-RS

**Tabelle D3:** System I. Experimentell bestimmte Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung und  $K_x$ -Werte in flüssiger Phase ( $T$  ist die Temperatur des Experimentes;  $n$  ist Anzahl der Bestimmungen der Zusammenstzung in der Gleichgewichtsphase;  $x_i$  ist Molenbruch des Komponentes, chromatografisch ermittelt)

Katalysator	$T$	$n$	$x_{Bz}$	$x_{t-Bu-Bz}$	$x_{m-di-t-BuBz}$	$x_{m-di-t-BuBz}$	$x_{1,3,5-tri-tBuBz}$	$K_{x(1)}$	$K_{x(2)}$
$AlCl_3$	293	6	0,5174	0,4176	0,0349	0,0301	-	9,7	1,16
$[P_{666\ 14}][Cl]:[AlCl_3]=(1:2)$	293	5	0,6612	0,3103	0,0150	0,0135	-	9,7	1,11
$[N_{8881}][Cl]:[AlCl_3]=(1:2)$	293	3	0,5178	0,4152	0,0357	0,0313	-	9,3	1,14
$[[BMIM][Cl]:[AlCl_3]=(1:1.1)$	293	5	0,5254	0,4125	0,0331	0,0290	-	9,8	1,14
$[BMIM][Cl]:[AlCl_3](1:2)$	293	4	0,5220	0,4154	0,0333	0,0293	-	9,9	1,14
$[BMIM][Cl]:[AlCl_3]=(1:2)$	313	5	0,5225	0,4161	0,0333	0,0281	-	10,0	1,19
$[BMIM][Cl]:[AlCl_3]=(1:2)$	323	5	0,6035	0,3545	0,0233	0,0187	-	8,9	1,25
$[BMIM][Cl]:[AlCl_3]=(1:2)$	343	5	0,5955	0,3609	0,0241	0,0195	-	9,1	1,24
$[BMIM][Cl]:[AlCl_3]=(1:2)$	363	5	0,5836	0,3717	0,0252	0,0195	-	9,4	1,29

**Tabelle D4:** System II. Experimentell bestimmte Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung und  $K_x$ -Werte in flüssiger Phase ( $T$  ist die Temperatur des Experimentes;  $n$  ist Anzahl der Bestimmungen der Zusammenstzung in der Gleichgewichtsphase;  $x_i$  ist Molenbruch des Komponentes, chromatografisch ermittelt)

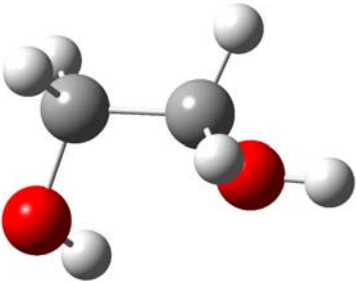
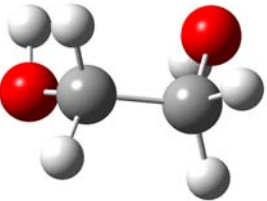
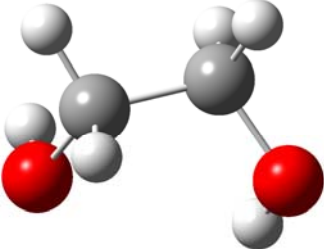
Katalysator	$T$	$n$	$x_{Bz}$	$x_T$	$x_{t-Bu-Bz}$	$x_{m-di-t-Bu-T}$	$x_{p-di-t-Bu-T}$	$x_{m-di-t-Bu-Bz}$	$x_{p-di-t-Bu-Bz}$	$K_x(4)$	$K_x(2)$	$K_x(1)$	$K_x(3)$
[BMIM][Cl]:[AlCl <sub>3</sub> ]=(1:2)	286	3	0,3406	0,2566	0,2574	0,0735	0,0298	0,0215	0,0206	2,47	1,04	9,0	0,38
[BMIM][Cl]:[AlCl <sub>3</sub> ]=(1:2)	303	4	0,4533	0,2231	0,2203	0,0503	0,0263	0,0145	0,0122	1,91	1,19	7,4	0,46
[BMIM][Cl]:[AlCl <sub>3</sub> ]=(1:2)	313	5	0,4050	0,2457	0,2291	0,0647	0,0269	0,0157	0,0129	2,41	1,22	8,3	0,47
[BMIM][Cl]:[AlCl <sub>3</sub> ]=(1:2)	323	4	0,4766	0,2638	0,1788	0,0456	0,0203	0,0081	0,0068	2,25	1,19	8,3	0,46
[BMIM][Cl]:[AlCl <sub>3</sub> ]=(1:2)	333	3	0,3397	0,2502	0,2620	0,0734	0,0310	0,0234	0,0203	2,37	1,15	8,6	0,38
[BMIM][Cl]:[AlCl <sub>3</sub> ]=(1:2)	343	5	0,3662	0,2904	0,2378	0,0567	0,0245	0,0127	0,0117	2,31	1,09	12,2	0,30
[BMIM][Cl]:[AlCl <sub>3</sub> ]=(1:2)	353	3	0,3416	0,2561	0,2561	0,0719	0,0311	0,0235	0,0197	2,31	1,19	8,2	0,37
[BMIM][Cl]:[AlCl <sub>3</sub> ]=(1:2)	363	4	0,3402	0,2681	0,2492	0,0720	0,0290	0,0228	0,0187	2,48	1,22	8,2	0,37
[AlCl <sub>3</sub> ]	286	5	0,4067	0,2993	0,2050	0,0488	0,0201	0,0103	0,0098	2,43	1,05	10,0	0,32
[AlCl <sub>3</sub> ]	303	3	0,3997	0,2981	0,2104	0,0502	0,0204	0,0110	0,0102	2,46	1,08	10,1	0,32
[AlCl <sub>3</sub> ]	313	4	0,4538	0,2683	0,1939	0,0464	0,0203	0,0095	0,0078	2,29	1,22	8,7	0,40
[AlCl <sub>3</sub> ]	323	5	0,4255	0,2983	0,1961	0,0446	0,0180	0,0093	0,0082	2,48	1,13	9,7	0,32
[AlCl <sub>3</sub> ]	333	5	0,3955	0,2983	0,2129	0,0497	0,0220	0,0113	0,0103	2,26	1,10	10,1	0,31
[AlCl <sub>3</sub> ]	343	4	0,4214	0,2986	0,1980	0,0445	0,0191	0,0099	0,0085	2,33	1,16	9,4	0,32
[AlCl <sub>3</sub> ]	353	5	0,4172	0,2994	0,2007	0,0442	0,0202	0,0100	0,0083	2,19	1,20	9,7	0,31
[AlCl <sub>3</sub> ]	363	3	0,4069	0,3005	0,2046	0,0480	0,0202	0,0103	0,0095	2,38	1,08	10,0	0,32
[HMIM][Cl]:[AlCl <sub>3</sub> ]=(1:2)	313	3	0,2603	0,1460	0,3972	0,0672	0,0272	0,0530	0,0491	2,47	1,08	11,4	0,30
[HMIM][Cl]:[AlCl <sub>3</sub> ]=(1:2)	323	3	0,2643	0,1425	0,4087	0,0531	0,0268	0,0543	0,0503	1,98	1,08	11,6	0,24
[HMIM][Cl]:[AlCl <sub>3</sub> ]=(1:2)	333	3	0,2596	0,1425	0,3946	0,0681	0,0290	0,0550	0,0512	2,35	1,07	10,9	0,31
[HMIM][Cl]:[AlCl <sub>3</sub> ]=(1:2)	343	3	0,2913	0,1476	0,3827	0,0574	0,0253	0,0494	0,0463	2,27	1,07	10,2	0,30

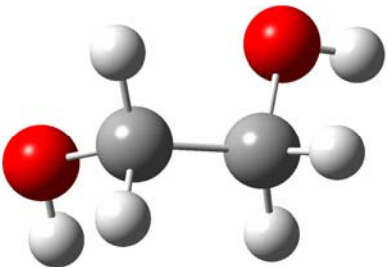
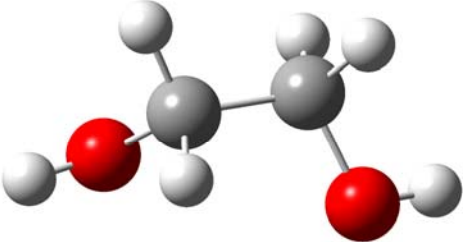
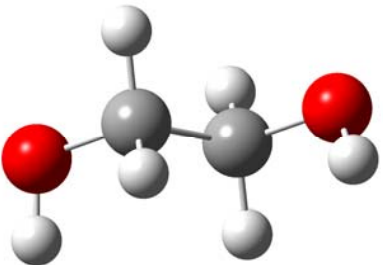
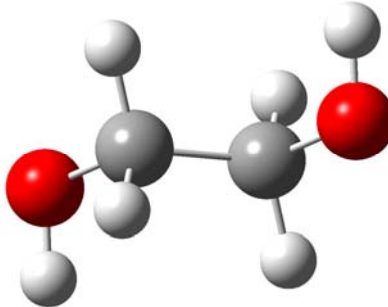
**Tabelle D5:** System III. Experimentell bestimmte Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung und  $K_x$ –Werte in flüssiger Phase ( $T$  ist die Temperatur des Experimentes;  $n$  ist Anzahl der Bestimmungen der Zusammenstzung in der Gleichgewichtsphase;  $x_i$  ist Molenbruch des Komponentes, chromatografisch ermittelt)

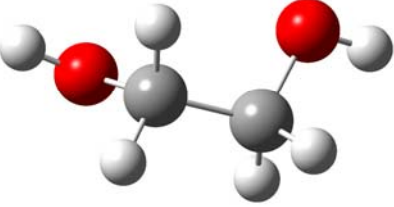
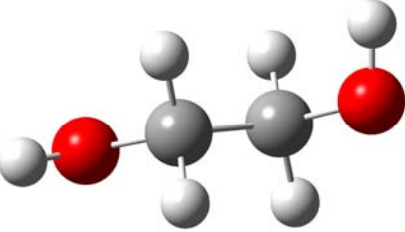
Katalysator	T	$n$	$x_{Bz}$	$x_T$	$x_{1,3\text{-di-Me-Bz}}$	$x_{t\text{-Bu-Bz}}$	$x_{m\text{-t-Bu-T}}$	$x_{p\text{-t-Bu-T}}$	$x_{3,5\text{-di-Me-t-Bu-Bz}}$	$x_{m\text{-di-t-Bu-Bz}}$	$x_{p\text{-di-t-Bu-Bz}}$	$K_x(4)$	$K_x(2)$	$K_x(1)$	$K_x(3)$	$K_x(5)$
[BMIM][Cl]:[AlCl <sub>3</sub> ]=(1:2)	286	5	0,3315	0,0202	0,2080	0,3216	0,0084	0,0038	0,0429	0,0322	0,0314	2,21	1,03	9,7	0,43	4,7
[BMIM][Cl]:[AlCl <sub>3</sub> ]=(1:2)	303	3	0,3223	0,0116	0,2035	0,3485	0,0055	0,0025	0,0448	0,0312	0,0301	2,20	1,04	12,1	0,44	4,9
[BMIM][Cl]:[AlCl <sub>3</sub> ]=(1:2)	313	4	0,2800	0,0108	0,2109	0,3394	0,0051	0,0023	0,0469	0,0545	0,0501	2,22	1,09	7,5	0,39	5,5
[BMIM][Cl]:[AlCl <sub>3</sub> ]=(1:2)	333	3	0,2953	0,0147	0,2049	0,3340	0,0066	0,0031	0,0442	0,0516	0,0456	2,13	1,13	7,3	0,40	5,2
[BMIM][Cl]:[AlCl <sub>3</sub> ]=(1:2)	343	4	0,3050	0,0184	0,2123	0,3238	0,0074	0,0038	0,0415	0,0472	0,0406	1,95	1,16	7,3	0,38	5,4
[BMIM][Cl]:[AlCl <sub>3</sub> ]=(1:2)	353	5	0,3139	0,0197	0,2154	0,3327	0,0076	0,0038	0,0410	0,0365	0,0294	2,00	1,24	9,7	0,36	5,6
[BMIM][Cl]:[AlCl <sub>3</sub> ]=(1:2)	363	4	0,3267	0,0206	0,2145	0,3202	0,0077	0,0037	0,0393	0,0323	0,0350	2,08	0,92	9,7	0,38	5,3
FeCl <sub>3</sub>	287	6	0,2403		0,1888	0,3972			0,0441	0,0680	0,0616		1,10			
FeCl <sub>3</sub>	323	6	0,3988		0,1483	0,3151			0,0350	0,0543	0,0485		1,12			

## **Anhang E: Quantenmechanische Rechnungen und Konformeranalyse**

**Tabelle E1:** Konformeranalyse von 1,2-Ethandiol

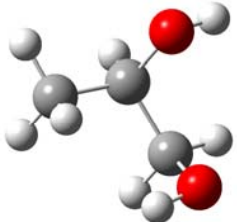
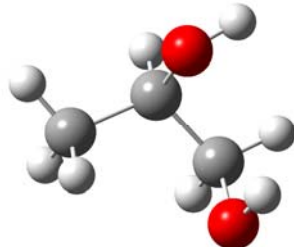
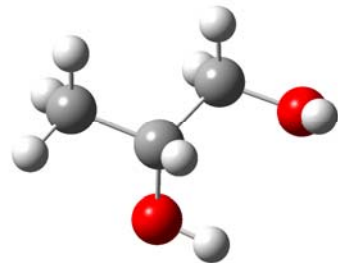
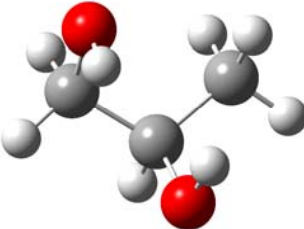
Konformer	$E_0$ , Hartree	$H_{298}$ , Hartree	$G_{298}$ , Hartree	Relative Energie, kJ/mol	Relative Freie Energie, kJ/mol
	-229,932432	-229,926357	-229,959717	0,00 (St)	0,00
	-229,930971	-229,924601	-229,958938	4,61	2,05
	-229,931643	-229,925630	-229,958872	1,91	2,22

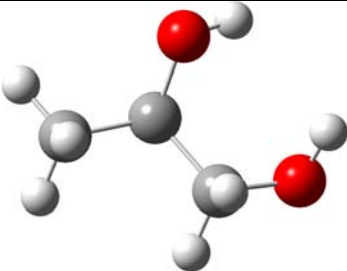
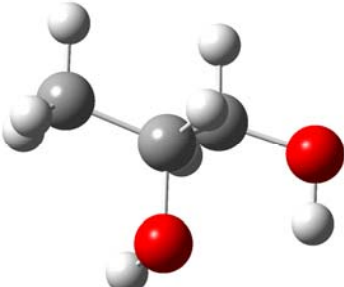
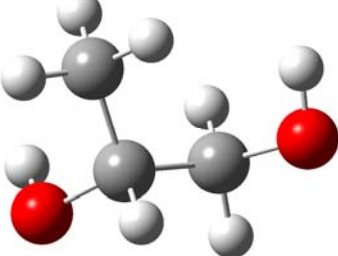
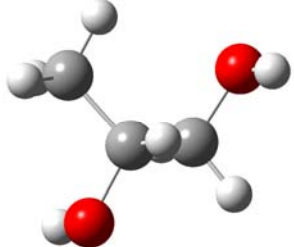
	-229,927336	-229,920995	-229,955038	14,08	12,28
	-229,928201	-229,921721	-229,956066	12,17	9,59
	-229,928278	-229,921961	-229,955816	11,54	10,24
	-229,928570	-229,922247	-229,956124	10,79	9,43

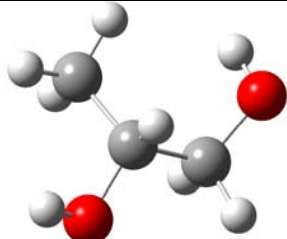
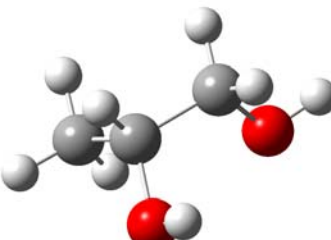
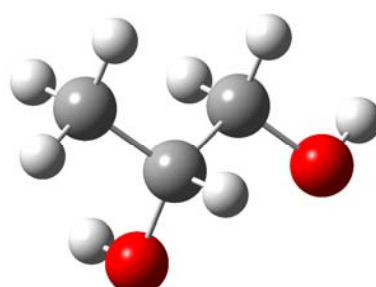
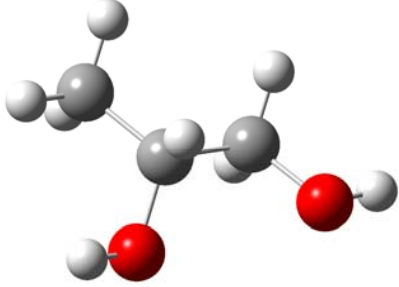
	-229,928201	-229,921721	-229,956066	12,17	9,59
	-229,928622	-229,922260	-229,956221	10,76	9,18
	-229,928882	-229,922469	-229,956546	10,21	8,33

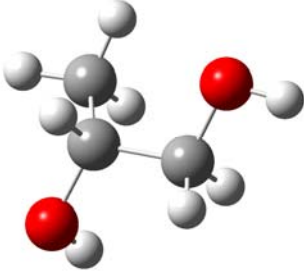
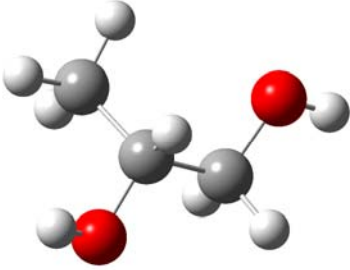


**Tabelle E2:** Konformeranalyse von 1,2-Propandiol

Konformer	E <sub>0</sub> , Hartree	H <sub>298</sub> , Hartree	G <sub>298</sub> , Hartree	Relative Energie, kJ/mol	Relative Freie Energie, kJ/mol
	-269,171953	-269,164589	-269,201133	5,44	8,52
	-269,172280	-269,164944	-269,201407	4,51	7,80
	-269,173515	-269,166149	-269,20268	1,34	4,46
	-269,173430	-269,165777	-269,203234	2,32	3,00

	-269,174395	-269,166660	-269,204377	0,00 (St)	0,00
	-269,173090	-269,165727	-269,202246	2,45	5,59
	-269,169516	-269,161929	-269,198974	12,42	14,19
	-269,170108	-269,162519	-269,199573	10,87	12,61

	-269,169917	-269,162293	-269,199433	11,47	12,98
	-269,168222	-269,160516	-269,197925	16,13	16,94
	-269,168092	-269,160322	-269,203318	16,64	2,78
	-269,168908	-269,161049	-269,198788	14,73	14,67

	-269,170381	-269,162757	-269,199874	10,25	11,82
	-269,170730	-269,163074	-269,200277	9,42	10,76

**Tabelle E3:** Ergebnisse der Berechnung der totalen Energien bei 0 K  $E_0$ , Enthalpien  $H_{298}$  und Gibbs-Energien  $G_{298}$  bei 298,15 K mit Hilfe G3MP2 und B3LYP/6-31G(d,p) Methoden (Hartree) von den in dieser Arbeit untersuchten Molekülen

Substanz	G3MP2			B3LYP/6-31G(d,p)	
	$E_0$	$H_{298}$	$G_{298}$	$H_{298}$	$G_{298}$
Benzol	-231,829758	-231,824309	-231,857246	-232,156179	-232,185059
Toluol	-271,068985	-271,061629	-271,100401	-271,448574	-271,481517
1,3-Dimethylbenzol	-310,308091	-310,298835	-310,342603	-310,740869	-310,778016
tert-Butylbenzol	-388,776560	-388,765553	-388,811186	-389,308408	-389,345343
1,3-Di-tert-Butylbenzol	-545,723749	-545,707035	-545,765278	-546,460130	-546,504559
1,4-Di-tert-Butylbenzol	-545,723448	-545,706712	-545,765142	-546,460817	-546,505908
1-Methyl-3-tert-Butylbenzol	-428,015647	-428,002700	-428,053477	-428,600646	-428,641203
1-Methyl-4-tert-Butylbenzol	-428,015588	-428,002627	-428,053466	-428,600798	-428,641441
3,5-Dimethyl-tert-Butylbenzol	-467,254964	-467,240092	-467,295523	-467,892888	-467,938014



## **Anhang F: Kritische Mizellbildungskonzentrationen und Mizellbildungsenthalpien**

**Tabelle F1:** Temperaturabhängigkeit  $\Delta H_{\text{mic}}$  und  $cmc$  für das System NaDoS+Wasser

Temperatur, K											Ref.	
283,15		291,15		298,15		305,15		313,15		323,15		
CMC, mol/l	$\Delta H_{\text{mic}},$ J/mol	CMC, mol/l	$\Delta H_{\text{mic}},$ J/mol	CMC, mol/l	$\Delta H_{\text{mic}},$ J/mol	CMC, mol/l	$\Delta H_{\text{mic}},$ J/mol	CMC, mol/l	$\Delta H_{\text{mic}},$ J/mol	CMC, mol/l	$\Delta H_{\text{mic}},$ J/mol	diese Arbeit [169] [170] [171] [172] [173] [174,175]
0,0090	7555	0,0088	3519	0,0082	-466	0,0088	-3956	0,0093	-7902	0,0102	-12807	
0,0086	6717	0,0079	3219	0,0080	-425,1	0,0086	-3508,6	0,0086	-7032,6	0,0094	-10771	
				0,0080	427							
				0,0083	677,6							
0,00864	8157	0,00796	3041	0,00793	-1254,9	0,00797	-3733	0,00823	-7948	0,0087	-11294	
			4353	0,0081	363,9±63		-3688					



**Tabelle F2:** Temperaturabhängigkeit  $\Delta H_{\text{mic}}$  und  $cmc$  für die Systeme  $C_{16}\text{MIMCl}$  und  $C_{16}\text{MIMBF}_4$  in EAN und Wasser als Lösungsmittel

System	Temperatur, K												Ref.
	283,15		291,15		298,15		305,15		313,15		323,15		
	CMC, mol/l	$\Delta H_{\text{mic}}$ , kJ/mol	CMC, mol/l	$\Delta H_{\text{mic}}$ , kJ/mol	CMC, mol/l	$\Delta H_{\text{mic}}$ , kJ/mol	CMC, mol/l	$\Delta H_{\text{mic}}$ , kJ/mol	CMC, mol/l	$\Delta H_{\text{mic}}$ , kJ/mol	CMC, mol/l	$\Delta H_{\text{mic}}$ , kJ/mol	
C <sub>16</sub> MIMCl/H <sub>2</sub> O	0,000991	8,7	0,000896	2,3	0,00089	-3,6	0,00096	-8,3	0,001002	-14,3	0,001128	-19,9	diese Arbeit [167]
C <sub>16</sub> MIMCl/H <sub>2</sub> O					0,000887								
C <sub>16</sub> MIMCl/EAN	-	-	0,0169	-8,5	0,0148	-7,7	0,0184	-8,5	0,0206	-7,8	0,0213	-7,3	diese Arbeit [167]
C <sub>16</sub> MIMCl/EAN	-	-			0,0162								
C <sub>16</sub> MIMBF <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O									0,00137				[167]
C <sub>16</sub> MIMBF <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	0,000655	-40,5 <sup>a</sup>	0,000689	-45,7 <sup>b</sup>	-	-	-	-	0,000521	-39,8	0,000553	-39,4	diese Arbeit
C <sub>16</sub> MIMBF <sub>4</sub> /EAN	-	-	0,01394	-5,4	0,01546	-6,0	0,01594	-6,0	0,001720	-6,2	0,01849	-5,9	diese Arbeit
C <sub>16</sub> MIMBF <sub>4</sub> /EAN	-	-			0,0136								[167]

a -gemessen bei 58°C

b -gemessen bei 65°C



## Anhang G: Hilfsdaten für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung

**Tabelle G1:** Kritische Parameter:  $V_c$ ,  $p_c$  und  $T_c$  und acentrisches Faktor  $\omega$  von den Soluten und vom Trägergas (Stickstoff), benötigt für die Berechnung der Virialkoeffizienten

Solute	$V_c$ cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$P_c$ MPa	$T_c$ K	$\omega$
<i>Alcohols</i>				
Methanol	113,024 <sup>a</sup>	8,092 <sup>b</sup>	512,64 <sup>b</sup>	0,564 <sup>b</sup>
Ethanol	168 <sup>c</sup>	6,132 <sup>b</sup>	513,92 <sup>b</sup>	0,643 <sup>b</sup>
Propanol	218 <sup>c</sup>	5,168 <sup>b</sup>	536,78 <sup>b</sup>	0,620 <sup>b</sup>
Butanol	274 <sup>c</sup>	4,424 <sup>b</sup>	563,05 <sup>b</sup>	0,591 <sup>b</sup>
Pentanol	326 <sup>c</sup>	3,909 <sup>b</sup>	588,15 <sup>b</sup>	0,579 <sup>b</sup>
Hexanol	387 <sup>c</sup>	3,470 <sup>b</sup>	610,7 <sup>b</sup>	0,575 <sup>b</sup>
<i>Alkylbenzole</i>				
Benzol	256 <sup>f</sup>	4,895 <sup>f</sup>	562,05 <sup>f</sup>	0,209 <sup>g</sup>
Toluol	316 <sup>f</sup>	4,108 <sup>f</sup>	591,75 <sup>f</sup>	0,261 <sup>g</sup>
Ethylbenzol	374 <sup>f</sup>	3,609 <sup>f</sup>	617,2 <sup>f</sup>	0,303 <sup>g</sup>
Propylbenzol	440 <sup>f</sup>	3,200 <sup>f</sup>	638,4 <sup>f</sup>	0,342 <sup>g</sup>
Butylbenzol	497 <sup>f</sup>	2,89 <sup>f</sup>	660,5 <sup>f</sup>	0,397 <sup>g</sup>
Pentylbenzol	536 <sup>e</sup>	2,610 <sup>e</sup>	678,46 <sup>e</sup>	0,450 <sup>g</sup>
<i>Alkane</i>				
Octan	492 <sup>p</sup>	2,49 <sup>q</sup>	568,7 <sup>q</sup>	0,397 <sup>q</sup>
Nonan	555 <sup>p</sup>	2,29 <sup>q</sup>	594,6 <sup>q</sup>	0,443 <sup>q</sup>
Decan	624 <sup>p</sup>	2,11 <sup>q</sup>	617,7 <sup>q</sup>	0,490 <sup>q</sup>
Undecan	689 <sup>p</sup>	1,98 <sup>q</sup>	639 <sup>q</sup>	0,533 <sup>q</sup>
Dodecan	754 <sup>p</sup>	1,82 <sup>q</sup>	658 <sup>q</sup>	0,573 <sup>q</sup>
<i>Alkene</i>				
Octen	468 <sup>r</sup>	2,675 <sup>s</sup>	567,4 <sup>s</sup>	0,388 <sup>s</sup>
Decen	584 <sup>r</sup>	2,218 <sup>s</sup>	616,4 <sup>s</sup>	0,481 <sup>s</sup>
<i>Trägergas</i>				
Stickstoff	89,5 <sup>u</sup>	3,398 <sup>u</sup>	126,2 <sup>u</sup>	0,04

<sup>a</sup> Craven, R.J.B.; de Reuck, K.M., Ideal-Gas and Saturation Properties of Methanol, Int. J. Thermophys., 1986, 7, 541. TRC

<sup>b</sup> Ambrose D.; Walton J. Vapour pressures up to their critical temperatures of normal alkanes and 1-alkanols, Pure and Appl. Chem., 1989, 61 (8), 1395-1403.

<sup>c</sup> Gude, M.; Teja, A.S., Vapor-Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. 4. Aliphatic Alkanols, J. Chem. Eng. Data, 1995, 40, 1025-1036.

$$^d \text{Edmister-Gleichung } \omega = \frac{3}{7} \frac{T_b/T_c}{1 - T_b/T_c} \log P_c - 1 \quad (P_c \text{ is in atmospheres})$$

<sup>e</sup> Berechnet nach der Methode von Lydersen

<sup>f</sup> Tsonopoulos, C.; Ambrose, D., Vapor-Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. 3. Aromatic Hydrocarbons, J. Chem. Eng. Data, 1995, 40, 547-558.

$$^g \omega = \frac{-\ln P_c - 5.92714 + \frac{6.09648}{T_b/T_c} + 1.28862 \cdot \ln\left(\frac{T_b}{T_c}\right) - 0.169347\left(\frac{T_b}{T_c}\right)^6}{15.2518 - \frac{15.6875}{T_b/T_c} - 13.4721 \cdot \ln\left(\frac{T_b}{T_c}\right) - 0.43577\left(\frac{T_b}{T_c}\right)^6}$$

<sup>h</sup> Gude, M.T.; Teja, A.S., The Critical Properties of Several n-Alkanals, Tetralin and NMP, Experimental Results for DIPPR 1990-91 Projects on Phase Equilibria and Pure Component Properties, 1994, DIPPR Data Series No. 2, p.174-83.

<sup>i</sup> Teja, A.S.; Rosenthal, D.J., The Critical Pressures and Temperatures of Twelve Substances Using A Low Residence Time Flow Apparatus, AIChE Symp. Ser., 1990, 86, 279, 133-7.

<sup>j</sup> Morton, D. W.; Lui, M.; Young, C. K., The (gas + liquid) critical temperature of some ethers, esters, and ketones, J. Chem. Thermodyn., 1999, 31, 675-684.

<sup>k</sup> Ambrose, D.; Broderick, B.E.; Townsend, R., The Critical Temperatures and Pressures of Thirty Organic Compounds, J. Appl. Chem. Biotechnol., 1974, 24, 359.

<sup>l</sup> Majer, V.; Svoboda, V., Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1985, 300.

<sup>m</sup> Castillo-Lopez, N.; Trejo Rodriguez, A., The critical temperatures and pressures of several n-alkanenitriles, J. Chem. Thermodyn., 1987, 19, 671.

<sup>n</sup> Cristou, G.; Young, C.L.; Svejda, P., Fluid Phase Equilibria, 1991, 67, 45-53.

<sup>o</sup> Kobe, K.A.; Ravicz, A.E.; Vohra, S.P., Critical Properties and Vapor Pressures of Some Ethers and Heterocyclic Compounds, J. Chem. Eng. Data, 1956, 1, 50.

<sup>p</sup> Ambrose, D.; Tsonopoulos, C., Vapor-Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. 2. Normal Alkenes, J. Chem. Eng. Data, 1995, 40, 531-546.

<sup>q</sup> Ruzicka, K.; Majer, V., Simultaneous Treatment of Vapor Pressures and Related Thermal Data Between the Triple and Normal Boiling Temperatures for n-Alkanes C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1994, 23, 1, 1-39.

<sup>r</sup> Tsonopoulos, C.; Ambrose, D., Vapor-Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. 6. Unsaturated Aliphatic Hydrocarbons, J. Chem. Eng. Data, 1996, 41, 645-656.

<sup>s</sup> Steele, W. V.; Chirico, R. D., Thermodynamic Properties of Alkenes (Mono-Olefins Larger Than C<sub>4</sub>), J. Phys. Chem. Ref. Data, 1993, 22, 2, 377-430.

<sup>t</sup> Daubert, T.E., Vapor-Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. 5. Branched Alkanes and Cycloalkanes, J. Chem. Eng. Data, 1996, 41, 365-372.<sup>u</sup> Jacobsen, R.T.; Stewart, R.B.; Jahangiri, M., Thermodynamic properties of nitrogen from the freezing line to 2000 K at pressures to 1000 MPa., J. Phys. Chem. Ref. Data, 1986, 15(2), 735-909.

**Tabelle G2.** Experimentell ermittelte Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung  $\gamma_i^\infty$  in der ionischen Flüssigkeit [BMIM][FeCl<sub>4</sub>] als stationäre Phase bei den Temperaturen 305 to 403 K<sup>a</sup>

Substanz <i>i</i>				
<i>Alkohole</i>				
Methanol	0,71(373,15)	1,01(353,15)	1,20(333,15) 1,52(313,15)	1,60(305,15)
Ethanol	0,98(373,15)	1,15(353,15)	1,38(333,15) 1,58(323,15)	1,78(313,15)
Propanol	1,09(373,15) 1,09(373,15)	1,18(363,15) 1,18(363,15)	1,30(353,15) 1,35(353,15) 1,49(343,15)	1,50(343,15) 1,63(333,15) 1,69(333,15)
Butanol	1,01(393,15)	1,12(383,15)	1,21(373,15) 1,35(363,15)	1,51(353,15) 1,72(343,15)
Pentanol	1,17(403,15)	1,28(393,15)	1,40(393,15) 1,48(383,15)	1,53(373,15) 1,75(363,15)
Hexanol	1,59(403,15)	1,76(393,15)	1,85(383,15) 2,11(373,15)	2,19(363,15)
<i>Alky benzole</i>				
Benzol	0,85(353,15)	0,83(343,15)	0,83(333,15) 0,82(323,15)	0,80(313,15) 0,78(305,15)
Toluol	1,27(373,15)	1,24(363,15)	1,22(353,15) 1,16(343,15)	1,14(333,15) 1,12(323,15)
Ethylbenzol	1,84(403,15)	1,80(383,15) 1,77(373,15)	1,78(363,15) 1,75(353,15)	1,71(343,15) 1,69(333,15)
Propylbenzol	2,47(373,15)	2,45(363,15)	2,41(353,15)	2,38(343,15)
Butylbenzol	3,25(403,15)	3,27(383,15)	3,31(373,15) 3,33(363,15)	3,35(353,15)
Pentylbenzol	4,33(403,15)	4,42(393,15)	4,49(383,15) 4,55(373,15)	4,58(363,15)
<i>Alkane</i>				
Octan	25,5(353,15)	26,6(343,15)	29,0(333,15) 30,7(323,15)	32,7(313,15) 36,2(305,15)
Nonan	34,2(373,15)	39,0(353,15)	40,8(343,15) 42,9(333,15)	50,0(313,15)
Decan	45,1(373,15)	47,9(353,15)	52,9(343,15) 56,0(333,15)	57,3(323,15)
Undecan	44,3(373,15)	46,9(363,15)	52,0(353,15) 55,6(343,15)	65,3(333,15) 69,1(323,15)
Dodecan	54,7(383,15)	56,8(373,15)	62,6(363,15) 69,6(353,15)	73,8(343,15)
<i>Alkene</i>				
Octen	9,1(373,15)	10,4(353,15)	11,2(333,15) 11,9(323,15)	12,8(313,15) 13,4(305,15)
Decen	16,3(383,15)	18,7(373,15)	20,7(353,15) 21,2(333,15)	23,3(323,15)

<sup>a</sup> Messtemperaturen sind in den Klammern gegeben

## **Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und verfasst habe und dazu keine anderen, ausser den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe.

Rostock, den 11. August 2008